

SÉRIE A, N° 1883

N° D'ORDRE :

2750

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MILKA RADOÏTCHITCH

Ingénieur-technologue

Assistante à l'Université de Belgrade.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION D'ACÉTYLACÉTONATES DE NÉODYME ET DE SAMARIUM DISSOUS DANS DIVERS SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mai 1939 devant la Commission d'examen.

13 JUIN 1939
MM. A. COTTON..... *Président.*
M. GUICHARD } *Examineurs.*
P. JOB }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MILKA RADOÏTCHITCH

Ingénieur-technologue

Assistante à l'Université de Belgrade.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION D'ACÉTYLACÉTONATES DE NÉODYME ET DE SAMARIUM DISSOUS DANS DIVERS SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1939** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

M. GUICHARD } *Examineurs.*

P. JOB }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.

H. LEBESGUE.	DANGEARD.	ABRAHAM.
Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY
Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND
GUILLET.	VERSIOT.	WINTREBERT.
PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSCO.
FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
AUGER.	LAPICQUE.	RIBAUD.
BLAISE.	G. BERTRAND.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DERIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	T Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBRICK.



A MES PARENTS

A MON FRÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON REGRETTÉ MAÎTRE

LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

A MONSIEUR PAUL JOB

Professeur à la Faculté des Sciences

En hommage de ma respectueuse reconnaissance.

Ce travail a été effectué à la Sorbonne, sous la direction du regretté professeur Georges Urbain, Membre de l'Institut. Je tiens à dire ici ma profonde et respectueuse gratitude pour sa bienveillance, ses conseils, les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition et la confiance qu'il m'a témoignée.

Je désire exprimer ma reconnaissance à M. le professeur Paul Job qui m'a beaucoup aidée et dont j'ai mis si souvent la bienveillance à contribution.

Je dois beaucoup aux conseils et aux encouragements de M. Henri Volkringer, assistant à la Faculté des Sciences, et je le remercie de l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail.

Je remercie M. Pierre Brauman, assistant à la Faculté des Sciences, de l'obligeance avec laquelle il m'a aidée dans la rédaction de ma thèse.

J'adresse à mes camarades du laboratoire mes sentiments de bonne cordialité et les remercie de leur amabilité.

Je remercie MM. Pierre Barchewitz et René Freymann dont les connaissances en ce qui concerne la technique des spectres infrarouges m'ont été d'un très grand secours.

Enfin je n'oublierai pas que c'est grâce aux subventions de la Fondation Arconati-Vicenti que j'ai pu consacrer mon temps à ces recherches.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION D'ACÉTYLACÉTONATES DE NÉODYME ET DE SAMARIUM DISSOUS DANS DIVERS SOLVANTS

Par Mlle MILKA RADOÏTCHITCH

INTRODUCTION

Tous les corps, quel que soit leur état physique, absorbent une partie des radiations lumineuses qu'ils reçoivent. Cette absorption de la lumière, qu'il s'agisse de radiations visibles ou non, est sélective. Le spectre correspondant se présente sous forme de larges bandes continues ou de bandes fines s'étendant à d'étroits domaines de longueurs d'onde. L'absorption dépend de la nature du corps envisagé, de son état physique et de facteurs divers, tel que la température, la pression, la concentration de la solution, la nature du solvant, etc...

Nous allons passer successivement en revue ces différents facteurs.

a) *Constitution chimique.* — Les domaines spectraux où l'absorption se manifeste sont liés directement à la nature chimique du corps absorbant. C'est ainsi qu'en chimie organique, le spectre d'absorption d'une substance lui sert de signalement, et qu'on peut, dans bien des cas, déterminer la

constitution chimique d'un corps d'après son spectre d'absorption.

b) *Etat physique*. — Les gaz et les vapeurs donnent, en général, des spectres de raies ou des spectres de bandes résolubles en raies. Certains d'entre eux, cependant, fournissent des bandes larges et continues. On constate facilement l'influence de certains facteurs physiques, qui modifient les actions intermoléculaires. C'est ainsi qu'une augmentation de pression qui diminue le libre parcours moyen des molécules provoque un élargissement des raies, tandis qu'un abaissement de température produit l'effet contraire.

Dans le cas des liquides, l'intensité des actions intermoléculaires augmente et l'on observe des bandes non résolubles en raies. Le cas des solides est encore plus complexe.

c) *Corps en solution*. — Si nous considérons maintenant, non plus un corps à l'état pur, mais un mélange de corps, les actions intermoléculaires qui en résultent, peuvent conduire à des modifications du spectre d'absorption. Ces modifications seront d'autant plus importantes que les molécules seront plus voisines. Aussi a-t-on observé que, dans une solution, le spectre d'absorption du corps dissous dépend, non seulement de la température, mais encore de la concentration de la solution et de la nature du solvant.

Le spectre d'absorption d'un corps dissous n'est pas formé de raies, comme celui des vapeurs, mais est généralement composé de bandes larges et diffuses non résolubles en raies. Il y a, toutefois, des exceptions, parmi lesquelles on peut citer les composés des terres rares. On obtient alors des bandes fines et même des raies.

La température a aussi une influence, et la finesse des raies est d'autant plus élevée que la température est plus basse.

Dans le cas des électrolytes et lorsque le phénomène d'absorption est lié au cation, on peut parfois mettre en évidence l'influence de l'anion : les différents sels d'un même

élément en solution dans un même solvant fournissent souvent des spectres différents. Cette influence de l'anion sur le spectre d'absorption du cation s'observe également dans le cas des corps solides, où n'interviennent pas les actions que le solvant peut exercer sur le corps dissous.

On a essayé de donner des interprétations théoriques de tous ces résultats, mais c'est seulement pour les spectres de gaz et en particulier pour les spectres de gaz monoatomiques qu'on a pu arriver à des explications satisfaisantes fondées sur les déplacements des électrons d'une orbite à une autre. Dans un grand nombre de cas, on a pu aussi interpréter les spectres d'absorption des molécules diatomiques. Mais les spectres de gaz polyatomiques sont beaucoup plus complexes et l'on n'a pas encore de théorie complètement satisfaisante. Il est évident que l'étude des liquides et, surtout, celle des solides est encore plus délicate et les théories sont, à l'heure actuelle, très incomplètes.

On a tenté d'interpréter les spectres d'absorption des corps dissous en s'inspirant des résultats obtenus avec les gaz. Dans les deux cas, les éléments absorbants sont éloignés les uns des autres ; mais, dans le cas des solutions, les interactions entre les molécules du solvant et celles du corps dissous sont loin d'être négligeables. Il en résulte que le phénomène dépend d'un grand nombre de facteurs.

Au cours de ce travail, je me suis proposée d'étudier les variations que peut subir le spectre d'absorption d'un corps à l'état dissous lorsqu'on modifie la nature du solvant. Ces modifications sont faibles. Elles peuvent porter sur la position des bandes ou sur leur structure. Mais elles sont difficilement perceptibles avec des corps dont le spectre d'absorption est constitué par de larges bandes.

Aussi ai-je choisi pour cette étude les terres rares qui possèdent *un spectre d'absorption résoluble en bandes étroites et même en raies*. On peut, ainsi, observer facilement de légères modifications de position ou de structure.

Les terres rares se prêtent à ce genre de recherches pour une autre raison également. C'est que ces bandes fines et ces raies, probablement d'tes à la présence d'orbites intérieures incomplètes (1), sont facilement modifiables sous l'influence d'actions extérieures.

Recherches antérieures. — On trouve déjà, dans la littérature, un certain nombre de travaux se rapportant aux modifications que subissent, en solution, les spectres d'absorption des terres rares. Les voici brièvement résumés :

C'est en 1877 que L. Smith et Lecoq de Boisbaudran (2) remarquèrent que l'adjonction d'acide nitrique à des solutions aqueuses de nitrate de didyme fait apparaître une bande nouvelle. Dès 1899, G. D. Living (3) fit ressortir que les solutions des sels de didyme et d'erbium dans l'alcool éthylique donnent des bandes que l'on ne retrouve pas dans les solutions aqueuses. D'après W. C. Ball (4), le nitrate de didyme donne le même spectre quand on le dissout dans la glycérine ou la pyridine, mais ce spectre diffère de celui obtenu avec la solution aqueuse.

H. Schæffer (5), dans une étude sur les solutions de nitrate de néodyme dans les divers alcools et l'acétone essaya de chercher une relation entre l'indice de réfraction du solvant et le déplacement des bandes ; selon elle, les déplacements croissent quand l'indice diminue. Y. Uzumasa (6) fit une étude de l'absorption des nitrates de terres rares dissous dans divers solvants (voir p. 68) ; il attribue les déplacements des bandes à la constante diélectrique du solvant. J. Becquerel (7) a trouvé des modifications des spectres d'absorption à — 188° de nitrate de néodyme lorsqu'on passe de la solution dans l'alcool méthylique à la solution dans l'alcool éthylique. Cette différence de structure des bandes a été confirmé par H. Jones (8) et ses collaborateurs qui, à la suite d'une longue étude sur l'absorption des sels des terres rares dans les différents alcools, ont suggéré la formation de solvates, combinaisons stœchiométriques entre le sel dissous et le solvant.

Quill, Selwood et Hopkins (9) affirment que la « solvation » suggérée par Jones joue (au moins partiellement) un rôle. Les seules mesures effectuées sur les acétylacétonates de praséodyme et de samarium sont celles d'Ephraïm et Rây (10), faites en solutions dans l'alcool éthylique et le sulfure de carbone.

But de ce travail. — Etant donné ce nombre limité de recherches, il m'a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique de l'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium dissous dans un grand nombre de solvants organiques.

Ce travail est divisé en trois parties. La première partie porte sur la préparation des corps étudiés et la purification des solvants utilisés ; on indique ensuite la technique expérimentale employée.

La deuxième partie contient une description détaillée des spectres et une tentative d'interprétation des résultats en tenant compte de la constitution chimique du solvant.

La troisième partie consiste en un essai de corrélation des spectres avec diverses propriétés physiques du solvant, et la conclusion du travail. Elle se subdivise en quatre chapitres. Le premier renferme l'existence éventuelle d'une correspondance entre les variations des spectres d'absorption des terres rares et l'indice de réfraction du solvant. Les deuxième et troisième chapitres sont consacrés aux relations possibles entre ces modifications et la constante diélectrique ou le moment électrique du solvant. Enfin, dans le quatrième chapitre on a indiqué diverses hypothèses qui ont été émises et on a confronté les déductions qu'on peut en tirer avec les résultats expérimentaux obtenus.

PREMIÈRE PARTIE

I. — PRÉPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS UTILISÉS

1° Préparation des acétylacétonates de néodyme et de samarium.

En 1897, G. Urbain (11) obtint les acétylacétonates des terres rares à partir de leurs nitrates. Il précipitait la terre rare à l'état d'hydroxyde par action d'ammoniaque sur une solution aqueuse très diluée du nitrate (5 g. par litre) et après lavage, puis décantation, il ajoutait la quantité théorique d'acétylacétone. A la température d'ébullition, les hydrates correspondants s'y dissolvaient peu à peu en se transformant en acétylacétonates qui, par refroidissement, cristallisaient en petites aiguilles renfermant deux molécules d'eau.

Une méthode un peu différente a été préconisée par W. Biltz (12) qui dissout environ 3,5 g. de nitrate double de terre rare et d'ammonium dans 20 cm³ d'eau, chauffe et ajoute à chaud 3 g. d'acétylacétone rendue complètement soluble dans un petit volume d'eau par addition légère d'ammoniaque (1). Par refroidissement, il obtint, comme avec la première méthode, des aiguilles microcristallines d'acétylacétonate hydraté.

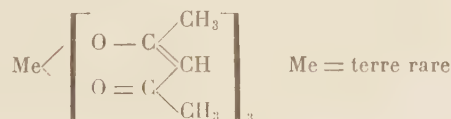
J'ai employé exclusivement la deuxième méthode pour la

(1) L'ammoniaque a, également, un autre rôle; il faut, en effet, opérer en milieu légèrement alcalin afin de neutraliser l'acide libéré par la réaction.

préparation des acétylacétonates de néodyme et de samarium, car son rendement est supérieur à celui de la première. Les produits de départ mis à ma disposition par M. G. Urbain furent des oxydes de néodyme et de samarium dont le degré de pureté était supérieur à 99,8 o/o. La technique opératoire utilisée a été la même dans les deux cas.

L'oxyde des deux terres rares est traité par de l'acide nitrique pur et la solution neutralisée par l'ammoniaque. Les quantités d'acide et d'ammoniaque doivent être sensiblement dans la proportion voulue pour l'obtention du nitrate double; un excès de nitrate d'ammonium nuit à la précipitation ultérieure d'acétylacétonate. Le nitrate double traité suivant le procédé de Biltz conduit à l'acétylacétonate qui est lavé sur filtre à l'eau et à l'alcool. On le recrystallise dans du tétrachlorure de carbone qui ne le décompose pas et dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. On sèche ensuite dans un dessiccateur à acide sulfurique.

D'après G. Jantsch et E. Meyer (13), les acétylacétonates seraient des complexes internes du métal trivalent hexacoordonné et correspondraient à la formule suivante :



2° Purification des solvants.

Les solvants employés furent, soit des produits « Pou-lenc », soit des produits « OSI » (purs, U.S. ou pour analyse). On les a tous distillés au moins une fois en prenant des fractions dont la température d'ébullition diffèrait d'un degré au plus.

On n'a jamais opéré sur des mélanges de solvants par crainte que leur action mutuelle n'entraîne une modification de l'absorption du corps dissous. En effet, d'une part, Scheibe (14) prétend que les maxima d'absorption des corps organiques dans les mélanges de deux solvants sont déplacés du côté du solvant qui possède le moment électrique le plus élevé, et d'autre part, Jones et ses collaborateurs (8) ont montré que le spectre d'un sel dissous dans un mélange de deux solvants paraît être la résultante des spectres obtenus séparément avec chacun d'eux. C'est pourquoi, afin d'éviter toute influence mutuelle possible, j'ai opéré sur des solvants purs.

3^o Technique expérimentale.

La recherche de l'absorption des sels de terres rares a été entreprise seulement dans le spectre visible et dans le proche infra-rouge jusqu'à 12 000 Å. La région ultra-violette n'aurait pas fourni des indications très utiles car beaucoup de solvants organiques présentent, dans ce domaine spectral, une absorption propre qui masque les bandes d'absorption de la terre rare.

Région visible. — Le spectrographe, provenant de la Société Générale d'Optique, est muni de deux prismes de verre. Sa dispersion qui est environ de 50 Å/mm. au voisinage de 6 000 Å devient dans la partie violette du spectre de 15 Å/mm. L'ouverture de la fente était de 5/100 de mm. pour les mesures effectuées avec l'acétylacétate de néodyme et de 1/10 mm. pour celles faites avec l'acétylacétate de samarium. La source lumineuse, constituée par une lampe à ruban de tungstène (modèle Philips) était alimentée par une batterie d'accumulateurs fer-nickel. On a fait usage de plaques micropanchro « Lumière » 9 × 12, sensibles dans toute la région comprise entre 6 000 Å et 4 000 Å, mais ayant, dans le vert, une sensibilité atténuée.

Pour repérer les longueurs d'onde, on a enregistré le spectre de l'arc au fer au-dessus de chaque spectre d'absorption de la solution et cela en déplaçant simplement un volet devant la fente du spectrographe sans toucher au châssis renfermant la plaque photographique, afin d'éviter toute erreur possible résultant du déplacement du châssis dans sa glissière.

La courbe d'opacité des clichés a été déterminée au moyen du microphotomètre Lambert-Chalonge (15) 1926 à cellule photoélectrique (1). Sur le même papier photographique, on a procédé à l'enregistrement du spectre de l'arc au fer en déplaçant simplement les supports de la plaque et du papier. Bien que les glissières aient été dressées avec soin, on a contrôlé les résultats obtenus à l'aide d'agrandissements photographiques sur papier Agfa, brovira brillant, extra dur, à grand contraste. L'agrandissement, ainsi obtenu, d'un cliché comportant le spectre d'absorption et le spectre du fer, permet, comme un enregistrement microphotométrique, de déterminer avec beaucoup de précision la position des bandes d'absorption, si elles sont étroites et de grande intensité; mais cette méthode d'agrandissement photographique ne convient pas pour la détermination des bandes faibles et des bandes floues.

La position des raies fines peut être déterminée à deux angströms près dans la région jaune-verte et à moins d'un angström dans le violet. Cette précision devient, dans le cas des bandes larges et floues, d'une dizaine d'angströms dans le rouge et de 3 à 4 Å dans le violet.

Pour établir une comparaison correcte des divers spectres entre eux, il faut se placer toujours dans les mêmes conditions expérimentales; en particulier, il est nécessaire d'opérer toujours avec la même concentration en sel dissous et la

(1) Nous tenons à remercier bien vivement Mme M. Freymann qui a bien voulu nous faire les mesures microphotométriques.

même épaisseur de solution pour une zone spectrale déterminée. Toutes les solutions d'acétylacétonate de néodyme étaient à la concentration de 0,01 mol-g/litre, celles d'acétylacétonate de samarium à 0,014 mol-g/litre. Ces concentrations correspondaient, dans un certain nombre de cas, à la saturation des solutions et même à leur sursaturation, laquelle se manifestait alors par une précipitation du sel dissous un certain temps après la préparation des solutions. Pour éviter, soit une précipitation, soit une réaction photochimique possible, les mesures ont été effectuées immédiatement après la dissolution. On a employé des cuves de différentes épaisseurs (5, 10, 20 et 30 cm.) suivant la région du spectre considérée.

Dans les conditions de concentration où l'on a opéré, les solutions du composé de néodyme possèdent, dans le visible, trois domaines d'absorption : le premier, qui s'étend de 6 000 Å à 5 700 Å, a été étudié à l'aide d'une cuve de 5 cm. d'épaisseur ; le second, allant de 5 350 Å à 5 100 Å, avec une cuve de 10 cm. ; quant au troisième (4 330 Å à 4 290 Å), il nécessite une cuve de 30 cm., sauf toutefois dans le cas d'une absorption propre du solvant, auquel cas on emploie une cuve de 20 cm. Parfois, avec certains solvants, il apparaît une absorption vers 4 750 Å, mais les bandes sont, en général, tellement floues, qu'il est impossible de les comparer entre elles. Le temps de pose pour les trois régions était de 90 secondes.

Les solutions d'acétylacétonate de samarium présentent seulement deux domaines d'absorption (4 230 Å à 4 125 Å et 4 080 Å à 4 000 Å). J'ai recherché systématiquement les meilleures conditions expérimentales en faisant varier le temps de pose et les épaisseurs de cuve. Les meilleurs résultats furent obtenus en opérant avec une cuve de 20 cm. d'épaisseur et avec des poses de 1 minute 30 secondes pour la région 4 230 Å-4 125 Å et de 9 minutes pour la région de 4 080 Å-4 000 Å.

Région infrarouge. — On a fait usage, dans ce domaine spectral, de deux spectrographes : le premier, à cellule photo-électrique au césium, a été réalisé par P. Barchewitz (16) et permet d'étudier la région comprise entre 6 000 Å et 9 500 Å; le deuxième, à cellule thalofide, mis au point par R. Freymann (17), sert à l'étude du domaine compris entre 8 000 Å-12 000 Å. Les solutions étaient contenues soit dans des tubes de 25 cm. de longueur (région de 6 000 Å-9 500 Å), soit dans des cuves de 10 cm. d'épaisseur (région de 8 000 Å à 12 000 Å).

Soulignons que la précision des mesures, si elle atteint ± 5 Å environ pour les bandes bien définies, ne dépasse guère ± 15 Å à 20 Å pour les composantes qui se signalent seulement dans le spectre par une inflexion.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Description des spectres et influence de la constitution chimique du solvant.

A. — ÉTUDE DES SPECTRES DANS LE VISIBLE

Nous avons vu précédemment que les bandes d'absorption dans le visible occupent approximativement les positions suivantes :

5 700-6 000 Å ; 5 100-5 350 Å et 4 290-4 325 Å pour l'acétylacétionate de néodyme ;

4 125-4 230 Å et 4 000-4 080 Å pour l'acétylacétionate de samarium.

L'étude des spectres d'absorption de l'acétylacétionate de néodyme a été faite en utilisant les solvants suivants : le tétrachlorure de carbone, l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle, le perchloréthylène, le dichloréthane, le bromure d'éthylène, le chlorure de butyle, le bromure de butyle, le bromure d'isoamyle, le benzène, le toluène, les benzènes monochloré et monobromé, les ortho-, méta- et para-xylènes, le nitrobenzène, l'orthonitrotoluène, le sulfure de carbone, les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, benzylique, phényléthylique, le glycol, le métacrésol, les acétates d'éthyle et de butyle, le salicylate de méthyle, les aldéhydes benzylique et anisique, le cyanure de benzyle, la diéthylamine, l'aniline, la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'orthotoluidine, la pyridine, l' α -picoline, la pipéridine et la quinoléine.

Pour le spectre d'absorption de l'acétylacétonate de samarium, nous avons employé comme solvants : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichloréthane, le bromure d'isoamyle, le benzène, les benzènes monochloré et monobromé, le métaxylène, le sulfure de carbone, les alcools méthylique et éthylique, le métacrésol, l'acétate d'éthyle, la diéthylamine, la pyridine, l' α -picoline et la quinoléine.

Pour faciliter la description des résultats obtenus, il est commode de se rapporter à un spectre déterminé qui sert ainsi de spectre de référence. Or divers auteurs ont déjà constaté que les spectres d'absorption des substances dissoutes dans le benzène et le tétrachlorure de carbone sont assez semblables aux spectres des vapeurs de ces mêmes substances. On est donc amené à penser que le benzène et le tétrachlorure de carbone ont peu d'influence sur *les spectres d'absorption des substances* qui y sont dissoutes. Les solutions d'acétylacétonate de néodyme ou de samarium dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone donnent des spectres identiques. Toutefois, les bandes sont mieux définies dans le cas des solutions benzéniques. C'est pourquoi nous avons pris le benzène comme principal terme de comparaison. Néanmoins, au cours de nos descriptions et pour éviter des redites fastidieuses, nous avons été amenés à rapprocher les uns des autres les spectres de diverses solutions présentant entre eux des analogies. Nous nous sommes alors bornés à préciser les différences existant entre ces différents spectres. Par exemple, dans le cas de l'acétylacétonate de néodyme, l'absorption de la solution isobutylique a été comparée à celle de la solution benzénique, mais celle de la solution méthylique a été comparée directement à celle de la solution isobutylique; de même, l'absorption du composé de néodyme dans l'acétate d'éthyle a été rapprochée de celle de la solution isobutylique, mais celle correspondant à la solution dans l'acétate de butyle, par contre, à celle de la solution méthylique, etc.

**1^o Description des spectres d'absorption
de l'acétylacétonate de néodyme en solution
dans différents solvants.**

Solutions dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

— Les bandes relatives à l'acétylacétonate de néodyme dissous dans le tétrachlorure de carbone sont légèrement plus floues, dans les régions $5\ 100\text{--}5\ 350\ \text{\AA}$ et $4\ 290\text{--}4\ 325\ \text{\AA}$, que celles fournies par la solution benzénique. Nous allons, en particulier, analyser les trois domaines d'absorption de cette solution benzénique dont les spectres vont servir de spectres de référence (voir figures I-VII et tableaux I-III, pp. 16-22 et 24-26) (¹).

a) *Région de $5\ 700\ \text{\AA}$ à $6\ 000\ \text{\AA}$.* — On y observe neuf bandes : les deux premières, de même intensité, $5\ 927\ \text{\AA}$ et $5\ 903\ \text{\AA}$, sont très faibles ; la troisième, à $5\ 876\ \text{\AA}$, possède un coefficient d'absorption supérieur aux deux précédentes ; les quatrième et cinquième vers $5\ 847\ \text{\AA}$ et $5\ 831\ \text{\AA}$, nettement séparées, ont un coefficient d'absorption croissant et la cinquième possède l'absorption maximum ; par contre la sixième, vers $5\ 810\ \text{\AA}$, légèrement floue, n'est séparée de la précédente que par un minimum à peine visible. Enfin, après un *minimum très fortement accentué et caractéristique de cette région* apparaissent les trois dernières bandes vers $5\ 754\ \text{\AA}$, $5\ 732\ \text{\AA}$ et $5\ 716\ \text{\AA}$, de coefficient d'absorption décroissant. Avec le tétrachlorure de carbone, la dernière s'aperçoit difficilement (courbe 6, p. 2).

b) *Région d'absorption allant de $5\ 100\ \text{\AA}$ à $5\ 350\ \text{\AA}$.* — Dans cette région on observe deux groupes de bandes séparées par un très large minimum (formant presque un

(¹) Les figures représentent schématiquement les courbes des spectres d'absorption obtenus en portant en abscisse les longueurs d'onde et en ordonnée les valeurs approximatives des intensités. Dans chaque région on prend comme unité d'ordonnée la hauteur correspondant à l'absorption maximum.

palier), caractéristique des composés de néodyme à ces concentrations et à ces épaisseurs. Le premier groupe comporte cinq bandes, dont la deuxième, à $5297 \text{ \AA}$, et la quatrième, à $5265 \text{ \AA}$, possèdent des coefficients d'absorption élevés et peu différents. La première bande ($5320 \text{ \AA}$), large et floue, de très faible coefficient d'absorption, se différencie peu de la deuxième, à $5297 \text{ \AA}$, alors que les quatre bandes suivantes sont nettement détachées. La troisième, vers $5276 \text{ \AA}$, et la cinquième, vers $5245 \text{ \AA}$, présentent, sur la plaque photographique, des largeurs respectivement égales à celles de la deuxième ($5297 \text{ \AA}$) et de la quatrième ($5265 \text{ \AA}$).

Le deuxième groupe (au-delà du large minimum) qui, dans le cas d'une grande épaisseur de solution, se divise en deux bandes, est réduit, avec la cuve de 10 cm. d'épaisseur, utilisée dans ce cas, à une bande unique et très large d'une soixantaine d'angströms environ.

c) *Région d'absorption de $4290 \text{ \AA}$ à $4325 \text{ \AA}$.* — Cette région comporte quatre bandes dont la première, à $4324 \text{ \AA}$, est extrêmement faible; la bande suivante ($4309 \text{ \AA}$) présente, au contraire, le maximum d'absorption de ce domaine spectral. Les autres bandes, à $4302 \text{ \AA}$ et $4296 \text{ \AA}$, de coefficient d'absorption croissant, sont assez faibles par rapport à la bande précédente.

Solutions dans le benzène monochloré, le benzène monobromé et le perchloréthylène. — Les spectres obtenus sont analogues à celui de la solution benzénique, mais la bande $5276 \text{ \AA}$, que donne cette solution, devient plus floue quand on remplace le benzène par le benzène monochloré ou monobromé. Il reste à noter que l'absorption propre au perchloréthylène affaiblit les bandes situées dans la région violette et que, par suite, la faible bande, à $4324 \text{ \AA}$, de la solution benzénique disparaît avec les deux autres solvants sous l'épaisseur de 30 cm.

*Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme,
concentration 0,01 mol.-g./litre.*

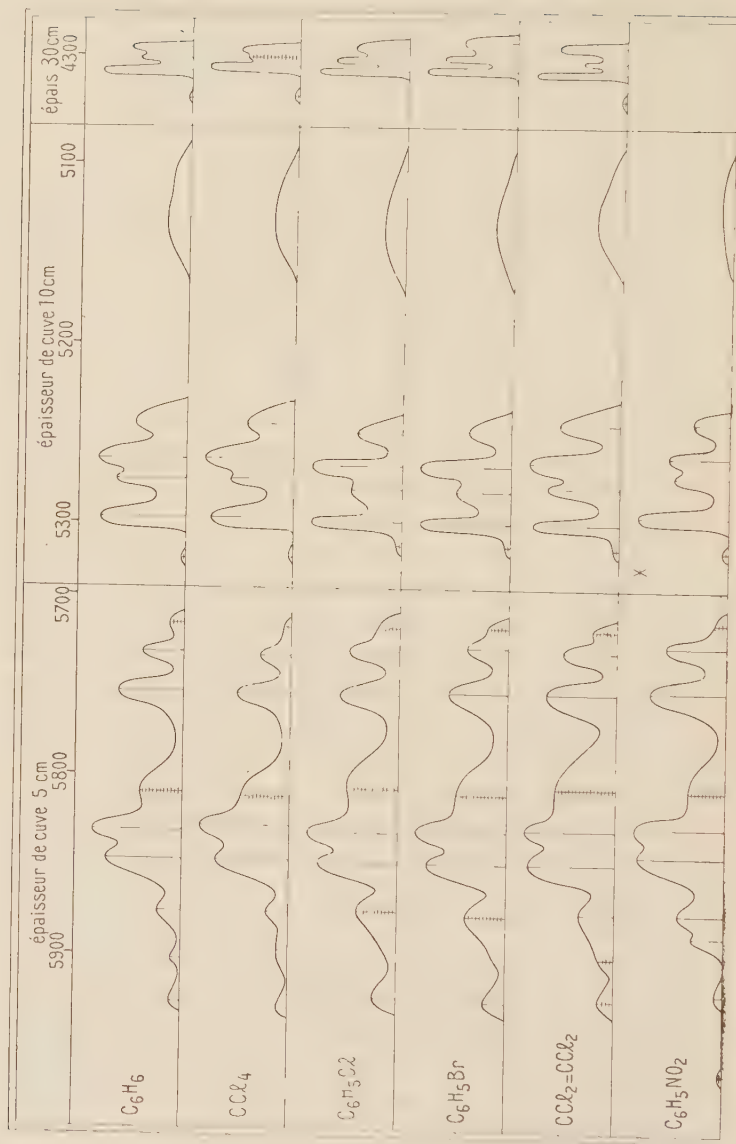


Fig. 1.



Fig. II.

*Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme,
concentration 0,01 mol.-g/litre (suite)*

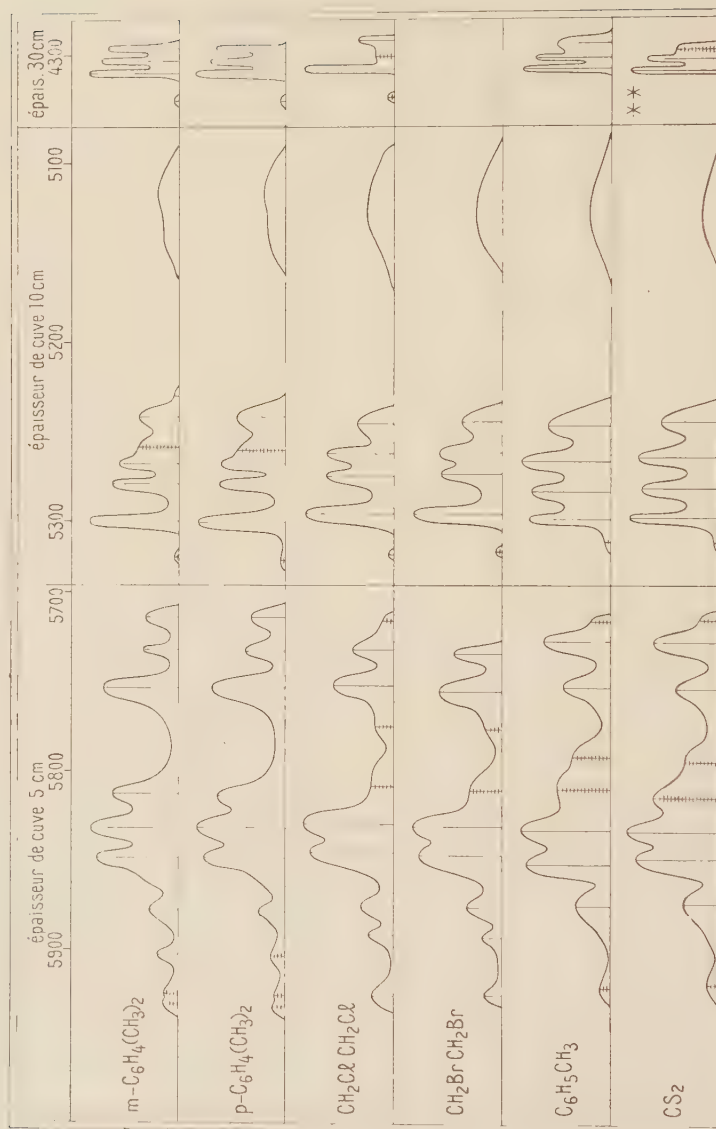


Fig. III.

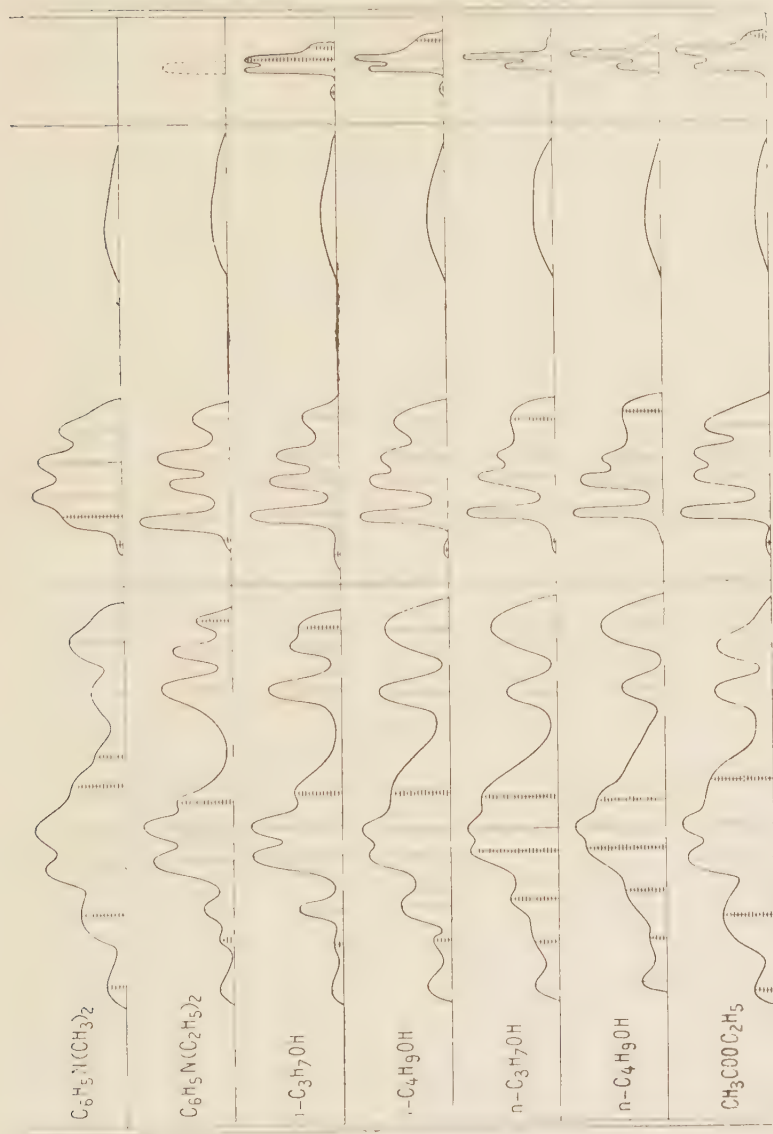


Fig. IV.

*Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétone de néodyme,
concentration 0,01 mol.-g/litre (suite)*

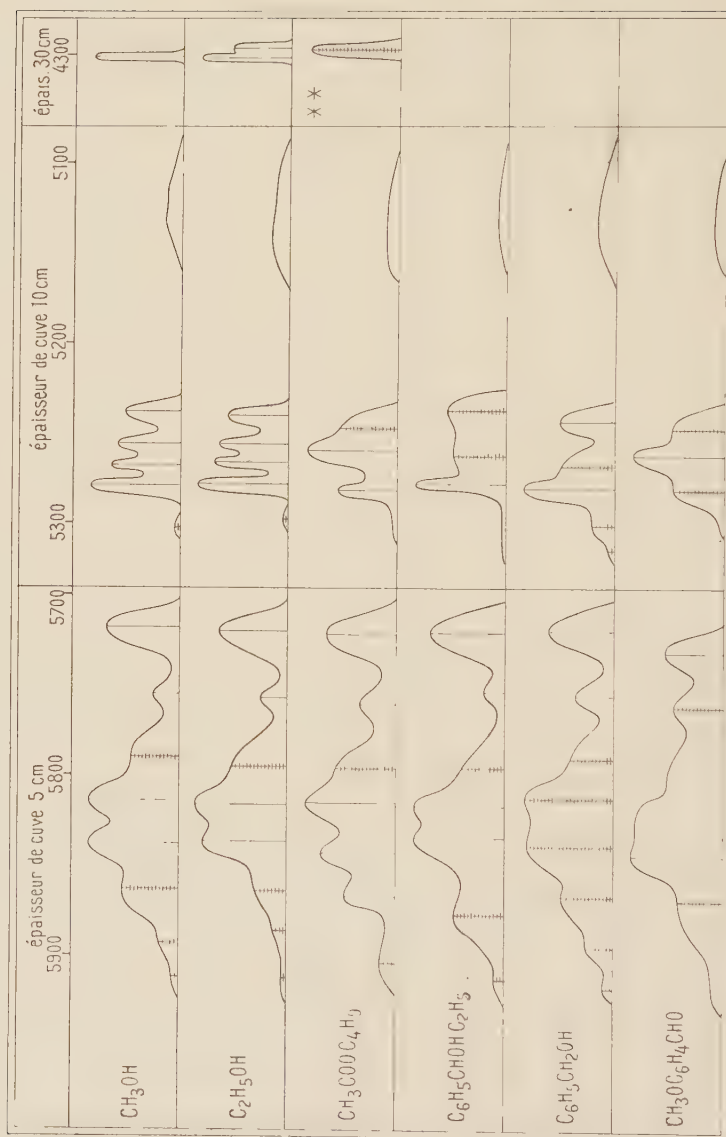


Fig. V.

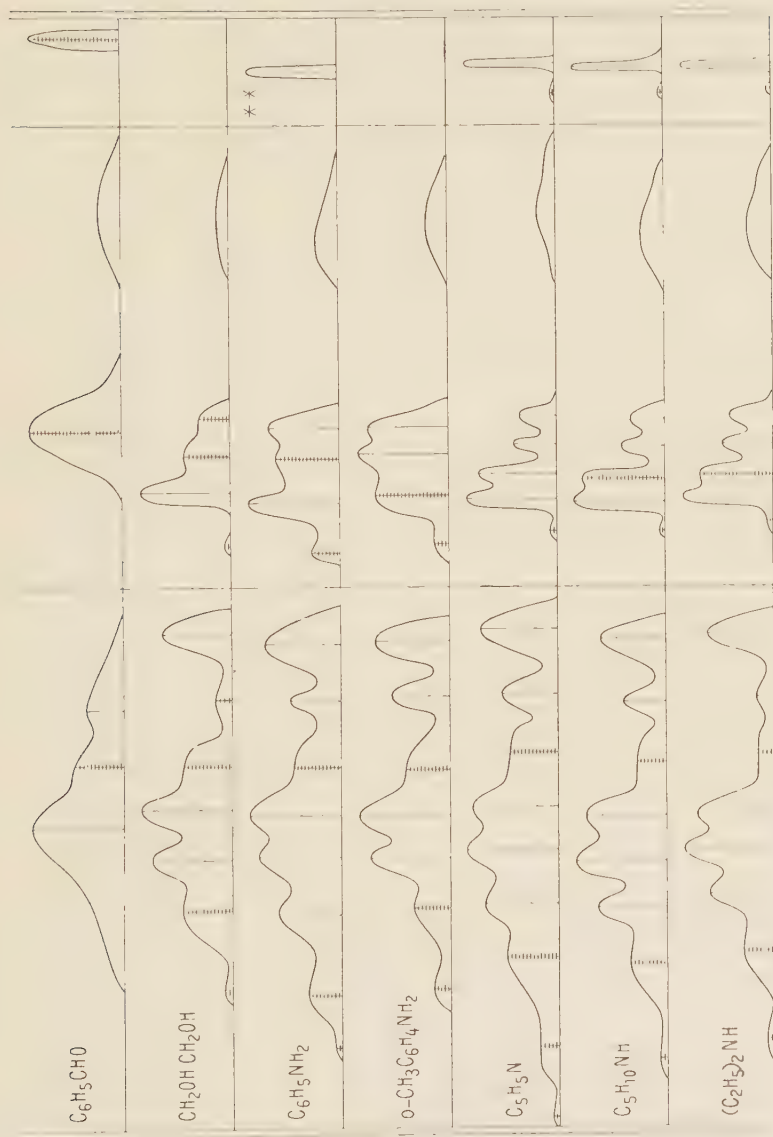


Fig. VI.

*Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétone de néodyme,
concentration 0,01 mol.-g/litre (suite)*

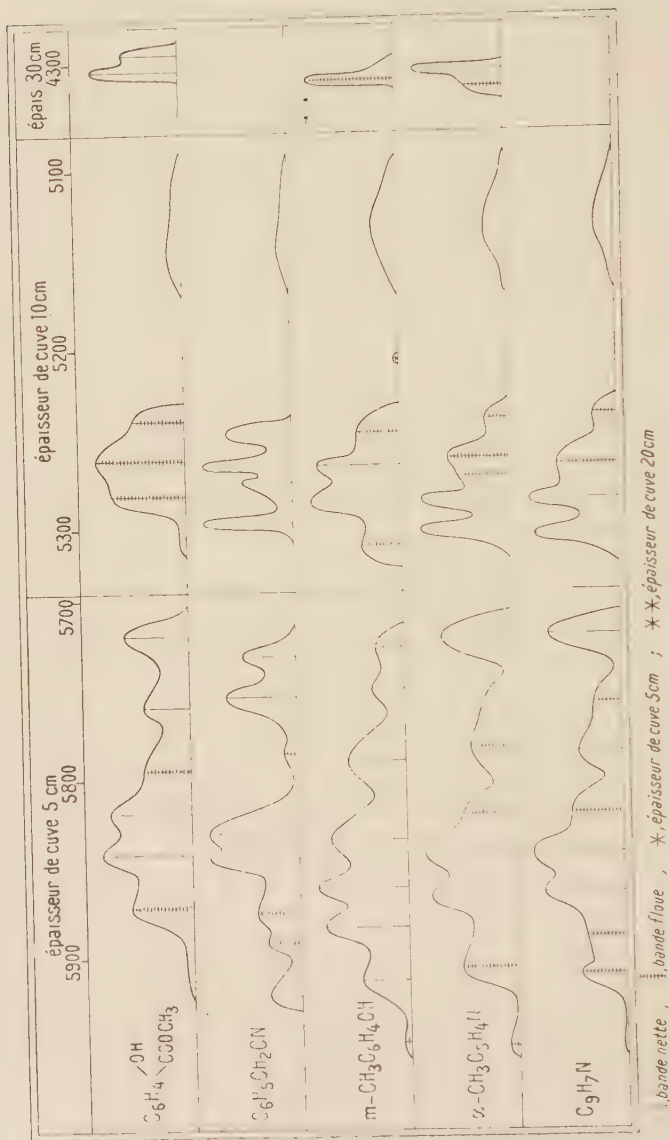


Fig. VII.

Solutions dans le nitrobenzène et l'orthonitrotoluène. — Ces deux solvants donnent le même système de bandes (un peu plus net cependant pour le nitrobenzène) dont certaines sont décalées de quelques angströms vers le violet par rapport aux bandes correspondantes de la *solution benzénique*. Une nouvelle bande extrêmement faible apparaît vers $5\,962\text{ \AA}$ avec le nitrobenzène ; la bande $5\,716\text{ \AA}$ devient presque invisible avec ces deux solvants. Le coefficient d'absorption de la bande correspondante à $5\,297\text{ \AA}$ de la solution benzénique est nettement plus élevé que celui de la bande $5\,265\text{ \AA}$ et il correspond au maximum d'absorption de cette région.

Les deux solvants absorbent complètement la région $4\,290\text{--}4\,325\text{ \AA}$.

Solutions dans l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle, le chlorure de butyle, le bromure de butyle et le bromure d'isoamyle. — En utilisant comme solvant l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, au lieu de benzène, on constate, pour le premier solvant, l'apparition de deux bandes, à peine visibles, vers $6\,020\text{ \AA}$ et $5\,968\text{ \AA}$, bandes qui n'apparaissent avec la *solution benzénique* que pour une plus grande épaisseur. Par ailleurs, et pour les seules solutions dans l'iodure de méthyle, on note au voisinage de $5\,780\text{ \AA}$ et à côté du minimum caractéristique pour cette région, une bande très floue. Dans la région $5\,700\text{--}6\,000\text{ \AA}$, l'allure des autres bandes, avec les cinq solvants, est semblable.

D'une manière générale, les spectres obtenus avec l'iodure de méthyle comme solvant sont, dans le second domaine spectral ($5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$) légèrement déplacées vers les petites longueurs d'onde par rapport à ceux de la solution du composé de néodyme dans l'iodure d'éthyle, bien que ces deux spectres aient même allure générale.

Cependant, on doit signaler que les intensités relatives des bandes $5\,265\text{ \AA}$ et $5\,276\text{ \AA}$ de la solution benzénique sont interverties dans le chlorure de butyle, le bromure de butyle

TABLEAU I et II. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétone de néodyme.

Solvant	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ Br	CCl ₃ = CCl ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	CH ₃ I	C ₆ H ₅ I	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ Br	<i>i</i> -C ₆ H ₁₁ Br	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (Cl) ₂	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
Epaisseur de cuve 5 cm.	5 927	5 929	5 923	5 925	5 923 f.	5 919	5 920	5 925	5 922 f.	5 924	5 926	5 921 f.	5 921 f.	5 930 f. 5 924 f.	5 931 f. 5 925 f.
	5 903	5 897	?	?	5 900 f.	5 887	5 899 f.	5 899	5 895	5 893 f.	5 902	5 899 f.	5 899 f.	5 902	5 903 f.
	5 876	5 876	5 875 f.	5 877 f.	5 875	5 875	5 876 f.	5 878	5 875	5 873	5 878	5 878	5 877	5 877	5 878
	5 847	5 847	5 848	5 848	5 848	5 843	5 846	5 849	5 845	5 847	5 847	5 847	5 849	5 848	5 848
Epaisseur de cuve 10 cm.	5 831	5 828	5 831	5 830	5 829	5 827	5 828	5 829	5 828	5 830	5 831	5 832	5 832	5 831	5 831
	5 810 f.	5 812 f.	5 807 f.	5 810 f.	5 806 f.	5 807 f.	5 810 f.	5 814 f.	5 814 f.	5 816 f.	5 815	5 815 f.	5 815 f.	5 812	5 813
	5 754	5 755	5 755	5 754	5 754	5 752	5 755	5 755	5 753	5 755	5 756	5 755	5 755	5 753	5 753
	5 732	5 734	5 731	5 729	5 731	5 727	5 730	5 733	5 729	5 732	5 732	5 732	5 732	5 732	5 733
Epaisseur de cuve 10 cm.	5 716 f.	5 718 f.	5 718 f.	5 718 f.	5 719 f.	5 715 f.	?	?	5 715	5 714	5 717	5 720 f.	5 714	5 714	5 714
	5 320 f.	5 317 f.	5 313 f.	5 313 f.	5 314 f.	5 314 f.	5 317 f.	5 318 t. f.	5 322 t. f.	5 320 t. f.	5 322	5 322	5 314 f.	5 320 f.	5 322 f.
	5 297	5 297	5 299	5 300	5 295	5 295	5 293	5 296	5 300	5 299	5 301	5 301	5 300	5 300	5 301
	5 276	5 275	5 281	5 282	5 280	5 273	5 274 f.	5 275	5 278	5 278	5 278	5 279	5 279	5 279	5 279
Epaisseur de cuve 30 cm.	5 265	5 264	5 268	5 268	5 265	5 262	5 263	5 262	5 267	5 266	5 266	5 269 t. f.	5 265	5 268	5 268
	5 245	5 246	5 250	5 249	5 245	5 243	5 246	5 243	5 245	5 245	5 245	5 247	5 247	5 249 f.	5 249 f.
	5 128 t. l.	5 121 t. l.	5 135 t. l.	5 137 t. l.	5 136 t. l.	5 124 t. l.	5 124 t. l.	5 135	5 137	5 134	5 138	5 125 t. l.	5 138	5 138	5 138
	4 324 t. f.	4 323 f.	4 309	4 309	4 323 t. f.	?	?	4 322 t. f.	4 322 t. f.	?	4 326 t. f.	4 324 t. f.	4 324 t. f.	4 325	4 326 f.
Epaisseur de cuve 30 cm.	4 309	4 306	4 303	4 303	4 310	4 309 f.	4 310	4 310	4 310	4 309	4 310	4 310	4 310	4 310	4 310
	4 302	4 301 f.	4 303	4 303	4 304	?	?	4 303	4 303	4 303	4 304	4 304	4 304	4 303	4 303
	4 296	4 297	4 295	4 295	4 295	?	?	4 297	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296
	4 296	4 297	4 295	4 295	4 295	?	?	4 297	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296	4 296

Nota. — t. f. = très floe; f. = floe; l. = large; l. = large; t. l. = très large.
Les bandes qui se correspondent ont été disposées autant que possible sur les mêmes lignes horizontales.

[illegible]

TABLEAU III. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétate de néodyme (Suite).

Solvant	$C_6H_5CH_2OH$	$C_6H_5CH(OH)CH_3$	C_6H_5CHO	CH_3OHCCH_2OH	$C_6H_5NH_2$	$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$	C_6H_5N	$C_{10}H_{18}NH$	$(C_6H_5)_3NH$	$C_6H_5\begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$C_6H_5CH_2CN$	$m\text{-}CH_3C_6H_4OH$	$\alpha\text{-}CH_3C_6H_4N$	C_6H_5N
Epaisseur de cuve 5 cm.	5 918 f. 5 895 t. f.	5 913 f. ?		5 920 t. f.	5 951 f. 5 922 f.	5 919 f.	5 991 t. f. 5 952 f.	5 958 f.	5 948 t. f.		5 922	5 947 f. 5 913	5 950 f. 5 906 f.	?
	5 867 f.	5 877 f.		5 875 f.	5 876	5 874 f.	5 902 f. 5 872	5 905 f.	5 890 f.	?	5 892 f. 5 876 f.	5 883 5 861	5 866 5 841	5 880 f.
	5 839 f.	5 834	?	5 847	5 845	5 846	5 842	5 848	5 842	5 842	5 844	5 834	5 830 f.	5 804 5 842
	5 813 f.	5 817	5 829 l.	5 819	5 822	5 822	5 818	5 823	5 823	5 819	5 830		5 830 f.	5 830 f.
	5 794 f.	5 795 f.	5 795 l. f.	5 795 f.	5 796 f.	5 798 f.	5 788 f.	5 793 f.	5 789 f.	5 795 f.	5 786 f.	5 790	5 783	5 786
Epaisseur de cuve 10 cm.	5 756	5 754	5 764 l. f.	5 758 f.	5 759	5 757	5 756	5 760	5 758	5 760	5 754 5 732	5 750 5 727 f.	?	5 750 t. f.
	5 720	5 721		5 722	5 728	5 726	5 719	5 725	5 723	5 720			5 722	5 721
	5 316 t. f. 5 302 f.			5 313 t. f.	5 317 f.	5 312 f.								
	5 281	5 278		5 283	5 289	5 285 t. f.	5 305 f. 5 287	5 305 f.	5 300 t. f.	5 306 t. f.	5 297	5 310 f.	5 302	5 305
	5 269 f.	5 262 f.		5 263 f.	5 265 t. f.	5 262	5 273 5 257	5 289 5 276 f.	5 286 5 274 f.	5 282 f. 5 275	5 275 5 265	5 285 5 265	5 285 5 262 t. f.	5 285 5 266 f.
Epaisseur de cuve 30 cm.	5 244	5 238 f.	?	5 242 f.	5 248	5 247	5 241	5 243	5 241	5 240 f.	5 247	5 247 f.	5 240 f.	5 238 f.
	5 130 t. l.	?		5 119 t. l.	5 134 t. l.	5 129 t. l.	5 126 5 112 t. f.	5 134 5 116 f.	5 136 t. l.	5 135 t. l.	5 136 t. l.	5 200 t. f.	5 130 t. l.	5 130 t. l.
			4 292 l. f.		4 310		4 322 t. f. 4 306	4 322 t. f. 4 308	4 320 4 307			4 311 t. f.	4 316 t. f. 4 306	

et le bromure d'iso-amyle, la bande $5\,276\text{ \AA}$ devenant plus intense que $5\,265\text{ \AA}$. Dans les iodures de méthyle et d'éthyle, ces deux bandes, légèrement déplacées par rapport à celles de la solution benzénique, ont même intensité. La bande $5\,265\text{ \AA}$ de la solution benzénique se dédouble dans le cas du bromure d'isoamyle en deux plus étroites ($5\,266\text{ \AA}$ et $5\,259\text{ \AA}$); la deuxième qui n'est pas séparée par un minimum de la première, est à peine visible. Le maximum d'absorption de la région $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$ est à $5\,265\text{ \AA}$ pour la solution benzénique et aux environs de $5\,300\text{ \AA}$ avec les autres solvants.

Quant à la large bande unique comprise, pour la solution benzénique, entre $5\,100\text{ \AA}$ et $5\,160\text{ \AA}$, on constate qu'elle se sépare en deux bandes après substitution au benzène de l'un des quatre solvants ci-dessus.

Dans la région $4\,290\text{--}4\,325\text{ \AA}$, on retrouve pour les solutions dans l'iodure d'éthyle et le chlorure de butyle, les quatre bandes déjà observées pour la solution benzénique, sans changement appréciable de longueur d'onde. Avec le bromure de butyle, la faible bande $4\,324\text{ \AA}$ de la solution benzénique disparaît. Par ailleurs, on remarque que si, dans le benzène, la bande $4\,296\text{ \AA}$ a un coefficient d'absorption plus élevé que la bande $4\,302\text{ \AA}$, le contraire s'observe avec ces trois solvants et les bandes sont mieux séparées. L'absorption propre de l'iodure de méthyle, par suite d'une décomposition photo-chimique, masque partiellement les bandes de l'acétylacétonate de néodyme, et celles-ci deviennent très floues.

Solutions dans l'ortho-, méta-, et para-xylènes. — Le spectre de la solution dans l'orthoxylène est identique à celui de la solution benzénique; seule, la bande $5\,320\text{ \AA}$ ne se voit plus, mais il en apparaît une autre extrêmement faible, aux environs de $5\,314\text{ \AA}$. Par contre, l'allure générale des bandes obtenues avec les deux autres xylènes est analogue à celle

que l'on obtient avec le chlorure de butyle. Avec ces deux solvants, les spectres sont plus nets et, à l'emplacement de la bande très floue $5\,922\text{ \AA}$ de la solution dans le chlorure de butyle, apparaissent deux bandes nouvelles à $5\,930\text{ \AA}$ et $5\,924\text{ \AA}$. De même, à l'emplacement de la bande $5\,265\text{ \AA}$ de la solution benzénique, on aperçoit deux bandes séparées dont l'une est très nette, à $5\,268\text{ \AA}$, et l'autre floue, à peine visible, vers $5\,260\text{ \AA}$. Enfin, la grande bande floue obtenue avec la solution benzénique se dédouble avec les solutions de méta- et para-xylènes.

Solutions dans le dichloréthane et le bromure d'éthylène.

— On remarque, par rapport au spectre de la *solution benzénique*, une bande supplémentaire à droite du minimum vers $5\,775\text{ \AA}$, bande analogue à celle observée vers $5\,780\text{ \AA}$ avec l'iodure de méthyle. Dans le dichloréthane, il apparaît, de plus, trois bandes nouvelles aux environs de $6\,063\text{ \AA}$, $6\,016\text{ \AA}$ et $5\,965\text{ \AA}$ (presque invisibles), toutes trois étant voisines de celles que donnerait la solution benzénique sous une grande épaisseur. Par ailleurs, la bande $5\,716\text{ \AA}$, relative à la solution benzénique, s'affaiblit si l'on utilise le dichloréthane comme solvant et disparaît avec le bromure d'éthylène. De plus, si la bande $5\,265\text{ \AA}$ de la solution benzénique a un coefficient d'absorption supérieur à celui de la bande $5\,276\text{ \AA}$, ces deux bandes possèdent, dans les deux autres solvants, des coefficients d'absorption voisins. La bande la plus intense de la région $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$ est à $5\,265\text{ \AA}$ pour la solution benzénique et à $5\,296\text{ \AA}$ avec les deux autres solvants. Dans la région $4\,290\text{--}4\,325\text{ \AA}$, l'allure des bandes de l'acétylacétonate de néodyme dans le dichloréthane se rapproche plus de celle de la solution benzénique que de celle effectuée avec l'iodure de méthyle comme solvant. L'absorption propre au bromure d'éthylène (décomposition photochimique) masque les bandes de néodyme.

Solutions dans le toluène et le sulfure de carbone. — D'après les bandes d'absorption, on peut considérer que ces deux solvants constituent un petit groupe à part, quoique leurs constitutions chimiques soient différentes. Ils ont, cependant, ceci de commun avec *le benzène* et les précédents solvants que les spectres du composé de néodyme, qui y est dissous, possèdent aussi les minima accusés caractéristiques des régions $5\,700\text{--}6\,000\text{ \AA}$ et $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$. Par contre, on observe par comparaison quelques différences. Ainsi, aux deux bandes $5\,876\text{ \AA}$ et $5\,903\text{ \AA}$ de la solution benzénique, correspond, dans le spectre obtenu en employant le toluène comme solvant, une large bande floue vers $5\,874\text{ \AA}$. De même, à l'emplacement des trois bandes $5\,847\text{ \AA}$, $5\,831\text{ \AA}$ et $5\,810\text{ \AA}$ de la solution benzénique, on observe, avec les deux autres solvants, quatre bandes, dont la troisième, à $5\,809\text{ \AA}$, paraît plus nette que la bande $5\,810\text{ \AA}$ de la solution benzénique; la quatrième, à $5\,791\text{ \AA}$ (très floue), située à gauche du minimum caractéristique de cette région, n'existe pour aucun des solvants précédents.

Avec le toluène et le sulfure de carbone, la bande $5\,283\text{ \AA}$ possède un coefficient d'absorption supérieur à celui de la bande $5\,299\text{ \AA}$, résultat contraire à celui que donne la solution benzénique. En outre, la bande $5\,283\text{ \AA}$ est légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande $5\,276\text{ \AA}$ de la solution benzénique.

Dans le troisième domaine d'absorption, les spectres seraient probablement identiques entre eux, mais l'absorption propre du sulfure de carbone ne permet pas une comparaison poussée. Alors que, pour la solution benzénique, le coefficient d'absorption de la bande $4\,302\text{ \AA}$ est plus petit que celui de la bande $4\,296\text{ \AA}$, c'est le contraire qui s'observe sur le spectre des deux autres solutions.

Solutions dans la diméthylaniline et la diéthylaniline. — Les solutions d'acétylacétonate de néodyme dans ces deux

solvants conduisent à des spectres qui diffèrent entre eux ; alors que l'allure des bandes de la solution dans le premier solvant est semblable à celle que donne la solution dans le *sulfure de carbone*, celle de la solution dans la diéthylaniline présente une structure voisine de celle de la *solution benzénique*. Les deux solutions présentent des systèmes de bandes qui diffèrent de ceux données avec les autres amines (voir pp. 19 et 21).

Avec le premier solvant, on observe quatre bandes vers 5852 Å, 5830 Å, 5807 Å et 5788 Å, alors que la plupart des autres solutions en fournissent trois. Dans la région 5100-5350 Å, les bandes sont plus floues ; c'est ainsi que, pour la solution dans le sulfure de carbone, la bande 5298 Å, qui est séparée par un minimum bien défini de la bande suivante, se confond presque, pour la diméthylaniline, avec la bande 5285 Å. D'autre part, tandis que la bande 5297 Å de la solution benzénique a un coefficient d'absorption plus petit que la bande 5265 Å, le contraire s'observe pour les bandes correspondantes obtenues avec la solution dans la diéthylaniline.

Dans la région 4290-4325 Å, l'absorption propre des deux solvants masque tout phénomène.

Solutions dans l'alcool isopropylique et l'alcool isobutylique. — Les spectres de ces solutions ressemblent à première vue à celui de la *solution benzénique*. Cependant, le minimum très accentué de la première région s'atténue quand on passe de la solution isopropylique à celle dans l'alcool isobutylique. On note, pour le spectre de la première solution, que les bandes relativement floues 5730 Å et 5720 Å ont des intensités presque semblables, tandis que les coefficients d'absorption des bandes correspondantes de la solution benzénique sont nettement différents entre eux. Les mêmes bandes n'existent pas sur le spectre de la solution

isobutylique et paraissent fondues en une seule bande large.

Dans la deuxième région d'absorption, les spectres des solutions isopropylique et isobutylique sont identiques entre eux, quant à la position des bandes, mais la solution isobutylique donne des bandes plus floues. Ces spectres diffèrent, cependant, de celui obtenu à partir de la solution benzénique : ainsi, les bandes des solutions alcooliques « iso » correspondant aux bandes $5\,265\text{ \AA}$ et $5\,276\text{ \AA}$ de la solution benzénique présentent une intensité semblable et ont la même largeur, tandis que dans la solution benzénique le coefficient d'absorption et la largeur de la première bande sont supérieurs à ceux de la seconde. De même, quant à la bande $4\,296\text{ \AA}$, d'intensité plus petite que la bande $4\,302\text{ \AA}$ de la solution benzénique, on observe le contraire pour la solution dans l'alcool isobutylique ; avec la solution isopropylique, les intensités des deux bandes sont à peu près égales.

Solutions dans l'alcool propylique et l'alcool butylique.

— Les spectres obtenus sont identiques entre eux et ressemblent à celui que donne la *solution isobutylique*, mais les bandes en sont plus floues et sont parfois presque confondues ($5\,847\text{ \AA}$, $5\,832\text{ \AA}$ et $5\,812\text{ \AA}$ de la solution isobutylique) ; on observe ainsi que les bandes $5\,756\text{ \AA}$ et $5\,721\text{ \AA}$ de la solution isobutylique possèdent, dans ce cas-ci, des coefficients d'absorption très inégaux, celui de la deuxième bande étant le plus élevé.

On note, en plus, dans la région $4\,290\text{--}4\,325\text{ \AA}$, que, si la bande $4\,303\text{ \AA}$ possède un coefficient d'absorption supérieur à celui de la bande $4\,309\text{ \AA}$, l'inverse s'observe pour la solution isobutylique.

Solution dans l'acétate d'éthyle. — Le spectre serait identique à celui de la *solution isobutylique* si l'on n'observait, à la place des bandes $5\,894\text{ \AA}$ et $5\,875\text{ \AA}$ de cette solution, une large bande floue, dont le milieu est aux environs

de 5882 Å. La bande 4321 Å de la solution isobutylique, bande extrêmement faible, disparaît avec l'acétate d'éthyle dans les mêmes conditions expérimentales.

Solutions dans les alcools méthylique et éthylique. — L'allure des spectres dans la région 5700-6000 Å diffère de celle des solutions alcooliques précédentes et les bandes sont plus floues. Ainsi, les trois bandes, 5920, 5894 et 5875 Å, observées avec la *solution isobutylique*, sont floues (les deux premières principalement) pour les solutions méthylique et éthylique. Aux trois bandes, 5847 Å, 5832 Å et 5812 Å, obtenues avec l'alcool isobutylique comme solvant correspondent avec les alcools méthylique et éthylique, deux larges bandes occupant toute la place des trois autres. En outre, pour la solution méthylique et éthylique, une bande nouvelle apparaît, dont le maximum se trouve respectivement vers 5790 Å et 5795 Å ; cette bande, très floue et large, n'existe pas avec les autres alcools et correspond probablement à la bande 5795 Å observée avec le sulfure de carbone.

Dans le domaine d'absorption 5100-5350 Å, les spectres ont sensiblement même allure que celui de la solution isobutylique, avec, cependant, un déplacement des bandes vers le violet. Mais le déplacement n'est pas le même pour toutes les bandes. C'est ainsi que la bande 5317 Å, observée avec l'alcool isobutylique, est située, dans les deux autres solvants, vers les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers 5300 Å environ. Au fur et à mesure que l'on examine les bandes suivantes en se déplaçant vers le violet, on constate que l'écart entre deux bandes correspondantes diminue. Pour la dernière bande (5245 Å de la solution isobutylique), l'écart n'est plus que de 6 Å environ par rapport aux deux autres solutions. Il y a donc, non seulement déplacement, mais resserrement de l'ensemble des bandes.

L'alcool isobutylique donne, aux environs de 4300 Å, un système de quatre composantes (voir pp. 19 et 20); on observe

une seule bande à $4302 \text{ \AA}$ avec l'alcool méthylique, alors que l'on en aperçoit deux (4302 et $4297 \text{ \AA}$) pour la solution éthyl-lique.

Solution dans l'acétate de butyle. — On ne peut, dans ce cas, comparer le spectre obtenu à celui que donne l'acétyl-acétonate de néodyme dissous dans l'alcool butylique ou dans l'acétate d'éthyle (voir pp. 19 et 20) ; il se rapproche plutôt du spectre de la *solution méthylique*. Notons, cependant, que, par rapport à ce dernier, il paraît légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde. Dans la région $5100\text{--}5350 \text{ \AA}$, la comparaison est difficile, car les bandes deviennent très floues, mais on voit nettement que les bandes $5268 \text{ \AA}$ et $5256 \text{ \AA}$, observées avec l'alcool méthylique, se confondent, dans le cas de l'acétate de butyle, en une bande large dont le milieu est aux environs de $5260 \text{ \AA}$. Elle paraît avoir un coefficient d'absorption plus élevé que la bande $5282 \text{ \AA}$; on note le contraire dans la solution méthylique. Aux environs de $4300 \text{ \AA}$ l'absorption propre à l'acétate de butyle masque légèrement le phénomène ; cependant, au maximum très net $4302 \text{ \AA}$ de la solution méthylique correspond, dans l'acétate de butyle, une large bande floue dont le milieu se trouve vers $4297 \text{ \AA}$.

Solution dans l'aldéhyde anisique. — L'allure générale de ce spectre est semblable à celle de la *solution méthylique*, à cette différence près que les bandes sont plus floues. C'est ainsi que, sur l'emplacement des deux bandes de la solution méthylique, à $5268 \text{ \AA}$ et $5256 \text{ \AA}$, on en voit seulement une très large, dont le milieu est vers $5263 \text{ \AA}$. La région $4290\text{--}4325 \text{ \AA}$ est totalement absorbée par le solvant.

Solutions dans les alcools benzylique et phényléthylique. — L'allure des spectres de l'acétylacétonate de néodyme dissous dans ces deux solvants est voisine de celle qui correspond à l'acétate de butyle, bien que les bandes relatives à la

solution phényléthylique soient décalées vers le rouge par rapport à celles de l'acétate de butyle, et légèrement plus floues que ces dernières.

Dans la région 5 700-6 000 Å, on observe, avec les alcools benzylique et phényléthylique comme solvants, trois bandes, au lieu des deux (5 904 Å et 5 867 Å) que donne la solution dans l'acétate de butyle ; la deuxième de ces bandes est presque confondue avec la troisième pour le deuxième solvant. La bande 5 895 Å peut être considérée, soit comme un déplacement de la bande 5 904 Å de l'acétate, soit, au contraire, comme une bande nouvelle analogue à celle qui apparaît à 5 894 Å pour la solution isobutylique. Dans cette même région du spectre, les bandes 5 843 Å et 5 815 Å, observées avec la solution d'acétate de butyle deviennent presque confondues lorsque l'on emploie l'alcool benzylique comme solvant. Tandis qu'avec le premier solvant les bandes 5 761 Å et 5 722 Å de l'acétate de butyle ont des coefficients d'absorption différents, avec le deuxième solvant, par contre, ces deux bandes ont à peu près même intensité et la deuxième semble déplacée vers les grandes longueurs d'onde.

Solution dans l'aldéhyde benzylique. — Il est, dans ce cas, impossible de comparer le spectre obtenu avec aucun des spectres précédents, car les bandes sont très larges et très floues.

Solutions dans le glycol, l'aniline et l'orthotoluidine. — Les spectres des solutions de l'acétylacétate de néodyme dans le glycol, l'aniline, l'orthotoluidine se rapprochent par leur allure générale du spectre de la *solution méthylique*. On note, toutefois, de légères différences quant à la longueur d'onde, la largeur ou l'intensité des diverses composantes. C'est ainsi qu'au lieu des trois bandes (5 912 Å, 5 893 Å et 5 863 Å) observées avec la solution méthylique, on n'en voit, avec les autres solvants, que deux, assez larges et floues, dont les

longueurs d'onde pour le glycol sont à $5\,920\text{ \AA}$ et $5\,875\text{ \AA}$. A la place de la bande $5\,863\text{ \AA}$ de la solution méthylique, on obtient, dans ce cas-ci, un minimum d'absorption. La solution avec l'aniline révèle déjà, pour l'épaisseur de 5 cm. , une bande faible aux environs de $5\,951\text{ \AA}$.

De même, aux trois bandes $5\,279\text{ \AA}$, $5\,268\text{ \AA}$ et $5\,256\text{ \AA}$ de la solution méthylique, correspondent deux larges bandes floues, vers $5\,283$ et $5\,263\text{ \AA}$ (les longueurs d'onde correspondent à la solution glycolique) semblables à celles que donnerait la solution avec l'alcool phényléthylique. Avec l'aniline, on observe une bande vers $4\,310\text{ \AA}$. L'absorption se déplace donc vers le rouge par rapport à la solution méthylique; l'absorption propre des deux autres solvants masque les bandes du néodyme.

Solutions dans la pyridine, la pipéridine et la diéthylamine. — Ces trois solvants constituent un groupe dont l'allure des bandes se rapproche d'une part, de celle de la solution méthylique, d'autre part de celle de la solution glycolique. Il existe seulement de petites différences dans l'intensité, la largeur et la position des bandes. Si l'on compare les bandes des spectres obtenues à celles de la solution méthylique, on remarque que le coefficient d'absorption des premières est supérieur à celui des secondes, en particulier pour la bande $5\,872\text{ \AA}$ de la pyridine; le contraire s'observe avec la solution méthylique. En outre et déjà pour des épaisseurs de 5 cm. , des bandes nouvelles très faibles apparaissent vers $5\,952\text{ \AA}$ et $5\,991\text{ \AA}$, quand on emploie la pyridine comme solvant. Les deux autres solvants ne donnent que la première de ces bandes. Il est à noter que toutes les bandes de la solution du composé de néodyme dans la pipéridine sont décalées vers le rouge par rapport à celles de la solution dans la pyridine.

Dans la région $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$, on constate que toutes les bandes sont déplacées vers le rouge par rapport à la solution

méthylque et que c'est la solution dans la pipéridine qui s'en écarte le plus. Avec la solution méthylque, la bande $5\,279\text{ \AA}$ a une intensité bien supérieure à celle de la bande $5\,268\text{ \AA}$, tandis qu'avec les solvants considérés leurs coefficients d'absorption sont assez voisins.

Par ailleurs, ces trois solvants donnent, dans le violet, une bande ($4\,306\text{ \AA}$ pour la solution pyridinique) pouvant correspondre à la bande $4\,302\text{ \AA}$ de la solution méthylque. Il y a une bande supplémentaire, très faible, aux environs de $4\,322\text{ \AA}$.

Solution dans le salicylate de méthyle. — On obtient, dans ce cas, un spectre ayant un peu l'allure générale de celui que fournit la solution préparée avec l'aniline comme solvant, mais on note dans les trois régions d'absorption, *quelques différences*. Ainsi la bande observée à $5\,951\text{ \AA}$ avec la solution dans l'aniline, n'apparaît plus avec le salicylate de méthyle; celle qui correspond à $5\,922\text{ \AA}$ est à peine visible. Dans le cas de l'aniline, la bande $5\,845\text{ \AA}$ possède un coefficient d'absorption inférieur à celui de la bande $5\,822\text{ \AA}$, tandis que le contraire s'observe avec le salicylate. Par ailleurs, à la bande $5\,728\text{ \AA}$ de la solution dans l'aniline correspond, avec le salicylate, une bande légèrement décalée vers les petites longueurs d'onde ($5\,720\text{ \AA}$) de plus faible coefficient d'absorption.

Toutes les bandes de la région $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$ sont devenues très floues, la comparaison est impossible. Aux environs de $4\,300\text{ \AA}$, l'absorption partielle du salicylate ne permet pas de dire s'il existe deux bandes ou une seule bande large correspondant à l'emplacement des deux bandes de la solution dans l'aniline.

Solution dans le cyanure de benzyle. — On doit considérer ce solvant séparément, car si les cinq premières bandes de la région $5\,700\text{--}6\,000\text{ \AA}$ et quelques-unes de la région

5 100-5 350 Å ressemblent à celles de la solution benzénique, les autres, au contraire, n'ont d'analogie avec aucune des bandes relatives aux autres solvants.

A la place de la bande 5 810 Å de la solution benzénique, on trouve ici un minimum assez large et très net au milieu duquel apparaît, vers 5 786 Å, une bande à peine visible (épaisseur 10 cm.). La bande 5 716 Å de la solution benzénique a disparu. La bande 5 265 Å obtenue, avec le cyanure de benzyle, semble plus étroite que celle de la solution benzénique.

Solution dans le métacrésol. — Ce spectre diffère totalement des précédents et il est difficile d'établir une correspondance entre ces bandes et celles d'une solution quelconque. D'abord, on a une bande à peine visible à 5 947 Å, puis deux bandes intenses, à 5 913 et 5 883 Å, de coefficients d'absorption croissants, la première étant assez floue. D'une manière générale, les bandes observées dans ce solvant sont plus larges. Les bandes 5 883 Å et 5 861 Å possèdent le coefficient d'absorption le plus élevé; donc le maximum d'absorption est déplacé vers le rouge dans cette région. La bande 5 834 Å, de coefficient d'absorption notable, est assez large et séparée de la bande 5 861 Å par un minimum accentué, ce qui n'est pas le cas avec les autres solutions. La bande suivante, à 5 790 Å, est séparée par un minimum accentué de la bande 5 834 Å; ces deux bandes sont les plus larges de ce domaine d'absorption. Il faut remarquer que la solution benzénique fournit un grand minimum vers 5 790 Å et que la solution méthylique donne une bande floue et plus étroite, qui n'est pas séparée de la bande précédente par un minimum. Les deux bandes, 5 750 et 5 727 Å, ont à peu près le même coefficient d'absorption. On remarque de même, dans la région 5 100-5 350 Å, deux bandes larges et floues vers 5 310 et 5 247 Å, ayant à peu près même intensité, et deux autres bandes, beaucoup plus intenses et très nettes, à 5 286 et

5265 Å. En outre, aux environs de 5206 Å, apparaît une bande à peine visible (épaisseur de cuve 10 cm.), bande qui rappelle celle que donnent les solutions préparées à partir de l'iodure de méthyle et du dichloréthane sous une épaisseur plus grande. Aux environs de 4300 Å, il y a absorption partielle par le solvant et l'on ne peut dire s'il existe deux bandes ou une seule bande large.

Solutions dans l'α-picoline et la quinoléine. — Ces deux solvants conduisent presque aux mêmes systèmes de bandes (généralement un peu plus nettes avec l'α-picoline), mais *qui diffèrent totalement* de ceux que donnent les solvants précédemment envisagés. Dans la région 5700-6000 Å, on observe tout d'abord, avec l'α-picoline, trois larges bandes diffuses, dont les deux premières sont à peine visibles; avec la quinoléine, la première ne se voit plus; puis viennent les bandes 5866 Å et 5841 Å, nettement séparées, de largeur et coefficient d'absorption croissants. La bande suivante, à 5820 Å, bande floue, fait corps avec la précédente. Après un minimum assez étroit et accentué, une bande très large et floue apparaît, bande dédoublée dans le cas de la solution effectuée avec la quinoléine. Il faut remarquer qu'au voisinage de cet emplacement, on observe un autre minimum très accentué dans les solvants du groupe de benzène. Enfin, après un minimum plus large, on note, à 5722 Å, une bande d'intensité assez notable. Si la bande 5302 Å de la solution effectuée avec l'α-picoline présente un coefficient d'absorption légèrement plus élevé que la bande 5285 Å, le contraire s'observe avec la solution dans la quinoléine. Il existe, avec l'α-picoline, une bande très faible, à 5272 Å, qui disparaît avec la quinoléine. Enfin, les deux bandes suivantes, floues et assez larges, ont un coefficient d'absorption décroissant. Au voisinage de 4300 Å, il y a absorption propre de la quinoléine; avec l'α-picoline, on obtient deux bandes, dont celle de maximum 4316 Å est très large et floue.

2° Description des spectres d'absorption
de l'acétylacétonate de samarium
en solution dans différents solvants.

Dans le cas de l'acétylacétonate de samarium, la comparaison des spectres est rendue plus difficile, parce que les bandes d'absorption sont, aux concentrations et aux épaisseurs employées, à la limite de la région visible, et on est souvent gêné par l'absorption propre (totale ou partielle) du solvant. D'une manière générale, les bandes sont plus floues, mal définies et larges ; on a très rarement des bandes étroites. Nous allons essayer de faire une analyse des deux régions d'absorption mentionnées à la page 12 (figures VIII-IX, tableaux IV-V, pp. 40-43).

Solutions dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

— L'allure générale et les longueurs d'onde des bandes de l'acétylacétonate de samarium dans ces deux solvants sont identiques entre elles. Dans la région 4 125-4 230 Å, on observe d'abord, avec la solution benzénique, une bande très floue et assez étroite dont l'emplacement se trouve aux environs de 4 202 Å ; ensuite une bande très nette, à 4 196 Å, ayant son maximum d'absorption dans cette région spectrale, et qui n'est pas séparée de la précédente par un minimum. La troisième bande, très large, est à peine visible.

Dans la région 4 000-4 080 Å, on note deux larges bandes floues (milieu aux environs de 4 076 et 4 065 Å), dont la première est presque invisible. On observe ensuite une bande assez large à 4 042 Å, d'absorption maximum, bande suivie par une autre de même largeur, très floue, non séparée de la précédente et dont le milieu est à 4 036 Å. Les trois autres bandes sont nettement séparées par des minima. La première (4 024 Å) est la plus étroite ; les deux autres sont de même largeur, mais la seconde est la plus intense et la troisième la plus faible.

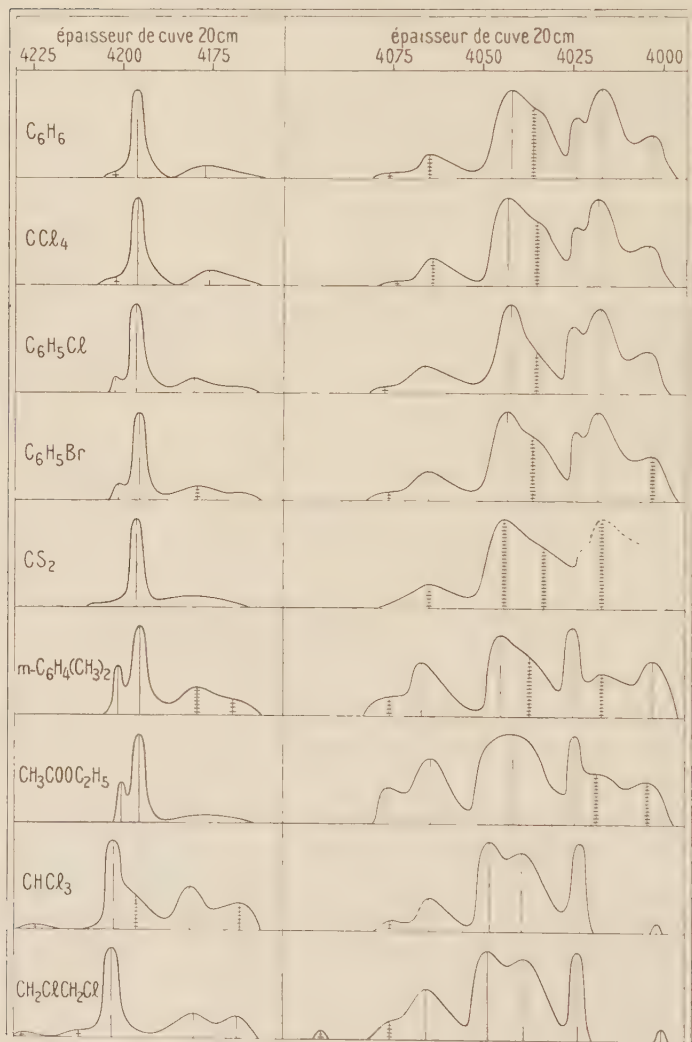
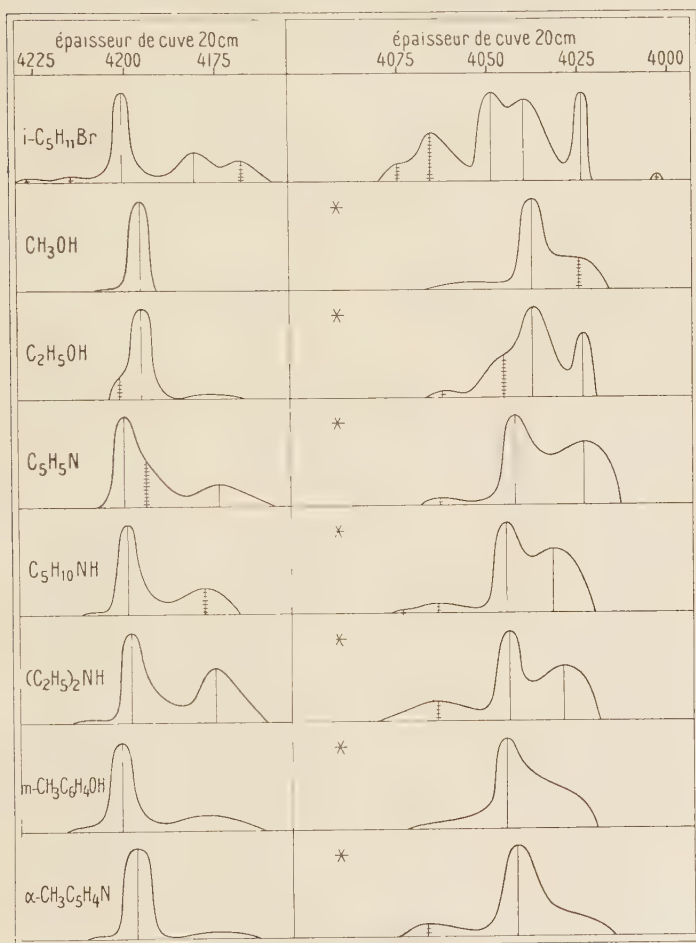
Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate

Fig. VIII.

de samarium, concentration 0,014 mol./g./litre.



*, épaisseur de cuve 10cm.

Fig. IX.

TABLEAU IV. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de samarium.

C_6H_6	CCl_4	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	CS_2	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	$CH_3COOC_6H_5$	$CHCl_3$	CH_2ClCH_2Cl
4 202 f. 4 196 f. 4 177 l. f.	4 202 t. f. 4 196 l. f. 4 176 l. f.	4 202 4 196 4 180 l.	4 201 4 195 4 179 l. f.	4 196 ?	4 201 4 195 4 179 f. 4 169 f.	4 200 4 195 ?	4 224 t. f. 4 202 4 196 t. f. 4 181 4 167 t. f.	4 228 t. f. 4 212 t. f. 4 203 4 180 4 168
4 076 t. f. 4 065 f. 4 042 4 036 f. 4 024 4 017 4 003	4 074 t. f. 4 064 f. 4 043 4 035 f. 4 024 4 018 4 004	4 077 f. 4 066 4 042 4 035 t. f. 4 025 4 017 00	4 076 f. 4 065 4 043 4 036 f. 4 024 4 018 4 003 f.	4 065 f. 4 044 f. 4 033 f. 4 017 t. f.	4 076 f. 4 067 4 045 4 037 t. f. 4 025 4 017 f. 4 003	4 076 t. f. 4 064 4 041 l. f. 4 024 4 018 t. f. 4 004 f.	4 076 f. 4 065 4 048 4 039 4 023 4 002	4 125 f. 4 076 f. 4 066 4 049 4 039 4 024 4 001

Nota — t. f. = très floue; f. = floue; l. f. = large floue.

Les bandes qui se correspondent ont été disposées autant que possible sur les mêmes lignes horizontales.

TABLEAU V. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de samarium (Suite).

i : C_3H_7Br	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7N	$C_3H_{11}NH$	$(C_2H_5)_2NH$	$m - CH_3C_6H_4OH$	α : $CH_3C_6H_4N$
4 227 t. f. 4 215 t. f. 4 201	4 196	4 202 t. f. 4 196 ?	4 201 4 195 t. f. 4 175	4 200 4 179 f.	4 199 4 176	4 202	4 198
4 181 4 168 f.							
4 075 f. 4 066 f. 4 049 4 040 4 024	4 038 4 025 t. f.	4 063 t. f. 4 046 4 038 4 024	4 064 t. f. 4 043 4 024	4 075 t. f. 4 065 t. f. 4 046 4 033	4 065 t. f. 4 045 4 030	? 4 046 l. f. ? ?	4 068 l. f. 4 043 4 030 l. f.
4 003 t. f.							

Nota. — t. f. = très floue; f. = floue; l. f. = large floue.
Les bandes qui se correspondent ont été disposées autant que possible sur les mêmes lignes horizontales.

Solutions dans le benzène monochloré, le benzène monobromé et le sulfure de carbone. — Les bandes semblent identiques à celles de la *solution benzénique*. Malheureusement on est gêné par l'absorption propre du solvant, absorption sensible surtout dans le cas du sulfure de carbone dans lequel certaines bandes disparaissent.

Solutions dans le métaxylène et l'acétate d'éthyle. — Dans le domaine $4\ 125\text{--}4\ 230\ \text{\AA}$, les bandes sont un peu plus nettes que celles obtenues avec la *solution benzénique*. Dans ces solvants, on voit une bande à $4\ 201\ \text{\AA}$, très nette, séparée par un minimum de la bande $4\ 195\ \text{\AA}$. Sur l'emplacement de la large bande floue $4\ 160\text{--}4\ 185\ \text{\AA}$ de la solution benzénique, seul le premier solvant donne deux larges bandes, dont les milieux se trouvent à $4\ 179\ \text{\AA}$ et $4\ 169\ \text{\AA}$. Dans la deuxième région, les intensités relatives des bandes $4\ 024\ \text{\AA}$ et $4\ 017\ \text{\AA}$ de la solution benzénique sont interverties dans ces deux solvants. A la place des deux bandes $4\ 042\ \text{\AA}$ et $4\ 036\ \text{\AA}$ de la solution benzénique, on trouve avec la solution d'acétate d'éthyle une seule raie très large.

Solutions dans le chloroforme, le bromure d'isoamyle et le dichloréthane. — On constate que dans les deux régions spectrales déjà signalées, les bandes possèdent une structure différente. La première bande, $4\ 202\ \text{\AA}$, de la solution chloroformique, très nette, correspond à l'absorption maxima ; par contre, on remarque que la bande $4\ 196\ \text{\AA}$ de la *solution benzénique*, qui possède la plus grande intensité, devient à peine visible si l'on utilise le chloroforme et le dichloréthane et disparaît avec le bromure d'isoamyle. On rencontre, ensuite, deux bandes séparées, aux environs de $4\ 181\ \text{\AA}$ et $4\ 167\ \text{\AA}$, bandes larges et floues, dont l'allure rappelle celle que l'on obtient en utilisant le *métaxylène* comme solvant. Enfin, pour les solutions de bromure d'isoamyle et de dichloréthane, les trois bandes à $4\ 228\ \text{\AA}$, $4\ 212\ \text{\AA}$ et $4\ 125\ \text{\AA}$ sont

à peine visibles. Avec une épaisseur de 10 cm., on voit, vers $4\,049\text{ \AA}$ et $4\,040\text{ \AA}$, deux bandes qui pourraient correspondre aux bandes $4\,042\text{ \AA}$ et $4\,036\text{ \AA}$ de la solution benzénique. Ces deux bandes, pour une épaisseur de 20 cm., arrivent presque à se confondre. La bande $4\,024\text{ \AA}$ est beaucoup plus nette et plus étroite avec ces solvants qu'avec la solution benzénique. On ne rencontre plus ensuite, avec ces trois solvants, qu'une bande faible, maximum vers $4\,001\text{ \AA}$ pour le dichloréthane, plus large et plus floue pour les deux autres.

Solution dans l'alcool méthylique. — Les bandes sont, en général, très floues et larges, en particulier celle dont le maximum se trouve à $4\,196\text{ \AA}$ est plus large que les bandes correspondantes des solutions précédentes. Il se peut qu'une autre bande existe, mais elle est masquée par l'absorption propre du solvant. Dans la deuxième région, l'opacité de la solution méthylique est si grande qu'il a fallu travailler sous une épaisseur de 10 cm. seulement. La bande $4\,038\text{ \AA}$ possède le maximum d'absorption de cette région. Il est intéressant de remarquer que, pour la *solution benzénique*, le maximum d'absorption de cette région est à $4\,042\text{ \AA}$ et celui de la solution dans le dichloréthane à $4\,049\text{ \AA}$; il est donc évident qu'il y a une différence de structure des bandes dans ces trois solvants. Enfin, il se peut qu'il y ait une bande assez large et diffuse aux environs de $4\,025\text{ \AA}$.

Solution dans l'alcool éthylique. — Dans le premier domaine spectral, on observe, à $4\,202\text{ \AA}$, une bande assez étroite et floue, non séparée par un minimum de la bande suivante ($4\,196\text{ \AA}$), dont le coefficient d'absorption est le plus élevé. Dans la région $4\,080\text{--}4\,000\text{ \AA}$, pour une épaisseur de 10 cm., deux bandes de coefficient d'absorption croissant apparaissent vers $4\,063\text{ \AA}$ et $4\,046\text{ \AA}$; avec 20 cm., ces bandes se confondent plus ou moins. On observe, ensuite, une bande assez large ($4\,038\text{ \AA}$) qui n'est pas séparée de la précédente

par un minimum et dont l'absorption est maximum ; après un minimum d'étendue égale à la largeur de cette bande, on en note une assez étroite ($4\,024\text{ \AA}$) d'intensité moyenne.

Solutions dans la pyridine, la pipéridine et la diéthylamine. — Dans la région $4\,125\text{--}4\,230\text{ \AA}$, les bandes se ressemblent un peu, mais leurs structures sont différentes de celle observée avec la solution benzénique. Dans la pyridine, on a une bande à $4\,201\text{ \AA}$, une autre à $4\,195\text{ \AA}$ très floue ; cette dernière se confond avec la première pour les solutions faites avec la diéthylamine et la pipéridine. Dans la seconde région, on observe une petite différence (comparaison faite sous 10 cm. d'épaisseur) ; les bandes $4\,046\text{ \AA}$ (intense) et $4\,033\text{ \AA}$ (plus faible) de la solution dans la pipéridine semblent s'élargir et se déplacer un peu en passant de la pipéridine à la diéthylamine, puis à la pyridine. C'est le contraire de ce que l'on a vu en comparant les spectres de l'acétylacéonate de néodyme dissous dans l'alcool méthylique (pour la région $5\,100\text{--}5\,350\text{ \AA}$) par rapport à la solution isobutylique (voir p. 32).

Solutions dans le métacrésol et l' α -picoline. — Malgré une similitude d'aspect, l'allure des bandes n'est pas identique dans ces deux solvants ; les bandes sont très floues et larges et il y a une absorption propre du solvant. Dans la région $4\,125\text{--}4\,230\text{ \AA}$, on a une large bande, à $4\,202\text{ \AA}$ pour la solution dans le métacrésol, à $4\,198\text{ \AA}$ pour l' α -picoline ; cette bande est deux fois plus large que la bande $4\,201\text{ \AA}$ de la solution pyridinique. On ne peut déterminer les longueurs d'onde des autres bandes à cause de l'absorption propre du solvant. Dans la deuxième région, la comparaison a pu être faite seulement sous une épaisseur de 10 cm. ; les bandes sont très floues, même pour cette épaisseur. Il existe une bande assez large, dont le milieu se trouve à $4\,046\text{ \AA}$ pour la solution faite avec le métacrésol ; la bande correspondante

a son maximum plus près du violet avec l' α -picoline (4 043 Å). On note ensuite une large bande floue à 4 068 Å dans la solution avec l' α -picoline, sous une épaisseur de 20 cm.

B. — ÉTUDE DES SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres d'absorption infrarouge des sels de terres rares, solides ou dissous, ont fait l'objet de recherches relativement peu nombreuses (18). En particulier, et si l'on excepte le travail de P. Lueg (18) sur les chlorures de praséodyme et de néodyme en solution alcoolique, l'étude de ces sels en milieu organique n'a pas été abordée. Mukherji (18) a observé, pour le chlorure de néodyme à l'état cristallin (épaisseur 0,8 mm.) 14 composantes dans le proche infrarouge (jusqu'à 9 000 Å); le même sel en solution aqueuse donne 10 composantes. Dans ce domaine spectral, rien n'avait été fait, concernant l'influence des solvants.

Nous avons employé deux spectrographes à cellule photo-électrique (voir p. 11); le premier permettant d'examiner la région comprise entre 6 000 Å et 9 500 Å, le second la région entre 8 200 Å et 12 000 Å. Dans le cas du néodyme, pour la région comprise entre 8 620 Å et 8 962 Å, nous avons pris la moyenne des mesures obtenues.

On obtient, avec l'acétylacétonate de néodyme dissous dans les solvants organiques, cinq groupes de bandes : 6 244-6 346 Å, 6 730-6 879 Å, 7 380-7 539 Å, 7 955-8 211 Å, 8 620-8 962 Å; l'acétylacétonate de samarium possède seulement deux domaines d'absorption : 9 327-9 439 Å, et 10 627-11 067 Å.

Les solvants employés pour l'acétylacétonate de néodyme sont : le tétrachlorure de carbone, l'iodure de méthyle, le perchloréthylène, le bromure de butyle, l'alcool isopropylique, le cyanure de benzyle, l' α -picoline et la quinoléine. On a essayé le benzène dans la région 8 200-12 000 Å, mais les bandes sont masquées par l'absorption propre du solvant et

TABLEAU VI. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme.

CCl_4	CH_3I	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$i - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	$\alpha - \text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$
6 280 (tf)		6 244 (tf)	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 244\ (\text{tf}) \\ 6\ 283\ (\text{tf}) \\ 6\ 346\ (\text{tf}) \end{array} \right.$		6 283 (?)		
$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 743\ (\text{f}) \\ 6\ 793\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 720\ (\text{f}) \\ 6\ 858\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 731\ (\text{f}) \\ 6\ 841\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 836\ (\text{f}) \\ 6\ 871\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 836\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 746\ (\text{f}) \\ 6\ 824\ (\text{f}) \\ 6\ 879\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 777\ (\text{f}) \end{array} \right.$	
$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 394\ (\text{l}) \\ 7\ 424\ (\text{l}) \\ 7\ 494\ (\text{l}) \\ 7\ 529\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 263\ (\text{l}) \\ 7\ 394\ (\text{l}) \\ 7\ 434\ (\text{l}) \\ 7\ 494\ (\text{l}) \\ 7\ 529\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 384\ (\text{l}) \\ 7\ 424\ (\text{l}) \\ 7\ 489\ (\text{l}) \\ 7\ 526\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 394\ (\text{l}) \\ 7\ 424\ (\text{l}) \\ 7\ 494\ (\text{l}) \\ 7\ 529\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 380\ (\text{l}) \\ 7\ 430\ (\text{l}) \\ 7\ 488\ (\text{l}) \\ 7\ 529\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 394\ (\text{l}) \\ 7\ 428\ (\text{l}) \\ 7\ 509\ (\text{l}) \\ 7\ 539\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 119\ (\text{f}) \\ 7\ 428\ (\text{l}) \\ 7\ 506\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 396\ (\text{l}) \\ 7\ 462\ (\text{l}) \\ 7\ 498\ (\text{l}) \\ 7\ 532\ (\text{f}) \end{array} \right.$
8 061 (l)	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 030\ (\text{l}) \\ 8\ 054\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 955\ (\text{f}) \\ 8\ 012\ (\text{l}) \\ 8\ 054\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 054\ (\text{l}) \\ 8\ 211\ (\text{f}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 960\ (\text{f}) \\ 8\ 009\ (\text{l}) \\ 8\ 050\ (\text{l}) \end{array} \right.$	8 048 (l)	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 009\ (\text{l}) \\ 8\ 078\ (\text{l}) \end{array} \right.$	8 068 (l)
$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 624\ (\text{l}) \\ 8\ 674\ (\text{l}) \\ 8\ 774\ (\text{l}) \\ 8\ 832\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 620\ (\text{f}) \\ 8\ 672\ (\text{l}) \\ 8\ 785\ (\text{l}) \\ 8\ 871\ (\text{CH ?}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 624\ (\text{f}) \\ 8\ 669\ (\text{l}) \\ 8\ 776\ (\text{l}) \\ 8\ 858\ (\text{CH ?}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 679\ (\text{l}) \\ 8\ 778\ (\text{l}) \\ 8\ 962\ (\text{CH ?}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 662\ (\text{l}) \\ 8\ 776\ (\text{l}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8\ 678\ (\text{tf ?}) \\ 8\ 780\ (\text{l}) \end{array} \right.$	région d'absorption du solvant	

Chlorure de néodyme, solution aqueuse : 8 660 Å, 8 755 Å et 8 891 Å [voir Freymann (18)].

TABLEAU VII. — Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de samarium.

CCl_4	CHCl_3	CH_3OH	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$i - \text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (\text{f}) \\ 9\ 439\ (\text{f}) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 634\ (\text{f}) \\ 10\ 770\ (\text{i}) \\ 10\ 848\ (\text{l}) \\ 11\ 060\ (\text{f}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (\text{f}) \\ 9\ 432\ (\text{f}) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 673\ (\text{CH ?}) \\ 10\ 777\ (\text{i}) \\ 10\ 845\ (\text{l}) \\ 11\ 060\ (\text{f}) \end{array} \right\}$	CH ? $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 776\ (\text{l}) \\ 10\ 828\ (\text{i ?}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (\text{f}) \\ 9\ 439\ (\text{f}) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 627\ (\text{f}) \\ 10\ 770\ (\text{i}) \\ 10\ 861\ (\text{l}) \\ 11\ 067\ (\text{i}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 327\ (\text{f}) \\ 9\ 439\ (\text{f}) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 634\ (\text{f}) \\ 10\ 770\ (\text{i}) \\ 10\ 854\ (\text{l}) \\ 11\ 030\ (\text{i}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 9\ 334\ (\text{f}) \\ 9\ 439\ (\text{f}) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 763\ (\text{f}) \\ 10\ 854\ (\text{f}) \\ 11\ 060\ (\text{i}) \end{array} \right\}$	bandes mal définies $\left\{ \begin{array}{l} 10\ 783\ (\text{f}) \\ 10\ 887\ (\text{f}) \\ 11\ 043\ (\text{i}) \end{array} \right\}$

Chlorure de samarium, solution aqueuse : 9 508 Å et 10 869 Å [Voir Freymann (18)].

Nota. — (l) intense. (f) faible, (tf) très faible, (i) inflexion.

les mesures sont impossibles. Avec le nitrobenzène, les bandes sont également masquées, mais moins qu'avec le benzène. Toutefois, les mesures ne sont pas précises et elles ont été effectuées seulement pour la région 8 200-12 000 Å.

L'étude de l'absorption du composé de samarium a porté sur les solutions faites avec les solvants suivants : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'alcool méthylique, le benzène, le benzène monobromé, le bromure d'isoamyle et la pyridine.

Le tétrachlorure de carbone ne présente pas d'absorption propre dans le proche infrarouge ; c'est pourquoi il est commode et nous l'avons utilisé comme terme de comparaison. Dans le cas du samarium, la solution benzénique présente sensiblement le même spectre que la solution avec le tétrachlorure de carbone.

Etant donné le nombre limité de solvants, nous avons entrepris la description des spectres par région et non par solvant ou groupe de solvants présentant des spectres identiques ou assez voisins, comme dans le visible.

Les tableaux ci-dessus donnent les longueurs d'onde correspondant aux diverses bandes des solutions de néodyme et de samarium (Tableaux VI-VII).

1^o Spectres d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme.

Région 6 244-6 346 Å. — L'acétylacétonate de néodyme dissous dans le bromure de butyle donne trois bandes très faibles à 6 244, 6 283 et 6 346 Å ; avec le tétrachlorure de carbone et le cyanure de benzyle, la première et la troisième composantes disparaissent ; dans le perchloréthylène, on ne voit que la première. Le composé de néodyme ne présente pas de bandes avec les autres solvants à la concentration et à l'épaisseur employées.

Région 6 730-6 879 Å. — Dans cette région, toutes les composantes sont faibles. Exception faite pour la solution dans la quinoléine, une première composante se remarque entre 6 730 Å et 6 746 Å pour tous les solvants excepté pour la quinoléine; une autre composante, voisine de 6 840 Å, semble se subdiviser nettement en deux pour le bromure de butyle et l' α -picoline. Par contre, dans le tétrachlorure de carbone et la quinoléine, on n'aperçoit pas la composante correspondante; il y a, soit déplacement vers le rouge, soit apparition d'une autre composante.

Région 7 380-7 539 Å. — Dans cette région, la bande est nettement scindée en quatre composantes dans tous les solvants, exception faite pour l' α -picoline où il n'y a que deux composantes intenses. Avec l'iodure de méthyle, on note une bande nette à 7 263 Å, qu'on n'observe pas avec les autres solvants, sauf peut-être dans la solution de l' α -picoline où une faible bande apparaît à 7 119 Å.

Région 7 955-8 211 Å. — Dans le tétrachlorure de carbone, le cyanure de benzyle et la quinoléine, on obtient une très large bande complexe, dont le maximum se trouve aux environs de 8 061 Å dans le premier solvant, bande qui n'a pas pu être décomposée dans nos conditions expérimentales. Pour l'iodure de méthyle et l' α -picoline, cette bande est scindée en deux composantes très intenses; toutefois, la différence de position (8 030 Å et 8 054 Å avec l'iodure de méthyle, 8 009 Å et 8 078 Å avec l' α -picoline) ne permet pas de dire si ces composantes se correspondent. Dans le bromure de butyle, apparaît, aux environs de 8 211 Å, une deuxième composante, faible d'ailleurs, et qui n'existe pas avec les autres solvants. Avec l'alcool isopropylique, ainsi qu'avec le perchloréthylène, on note trois composantes; celle qui se situe vers 7 960 Å est faible; il faut remarquer que la résolution est, en général, beaucoup meilleure avec l'alcool isopropylique; il en est de même dans le visible par rapport aux autres alcools.

Région 8 620-8 962 Å. — Avec les solutions dans l'iodure de méthyle, le perchloréthylène et le bromure de butyle, la bande qui correspond à 8 832 Å dans le tétrachlorure de carbone est masquée par une bande du solvant. La bande 8 624 Å, intense dans le tétrachlorure de carbone est, au contraire, faible pour les solutions dans l'iodure de méthyle et le perchloréthylène ; on ne la voit plus dans le bromure de butyle. Dans cette région, on note seulement deux bandes avec l'alcool isopropylique et le cyanure de benzyle employés comme solvants ; la composante 8 678 Å, observée avec le cyanure de benzyle, est très douteuse. Pour les deux derniers solvants du tableau VI, leur absorption propre dissimule complètement les bandes de l'acétylacétonate de néodyme.

2^o Spectres d'absorption de l'acétylacétonate de samarium.

Il est intéressant de souligner que la bande 9 508 Å du chlorure de samarium en solution aqueuse disparaît, masquée par l'absorption propre de l'eau (pour une concentration comprise entre 0,167 et 0,042 mol.-g./litre, épaisseur 1 cm.), alors que l'acétylacétonate de samarium, à une concentration de 0,014 mol.-g./litre, sous une épaisseur de 10 cm., présente une bande double dans cette région, exception faite avec l'alcool méthylique et la pyridine pour lesquels les bandes sont mal définies, car elles sont masquées par les bandes propres du solvant.

La bande 10 869 Å du chlorure de samarium en solution aqueuse est très intense, mais n'a pas été décomposée (concentration 0,0138 mol.-g./litre, épaisseur 1 cm.). Dans les solutions d'acétylacétonate de samarium préparées à partir de solvants organiques, la bande correspondante est, au contraire, subdivisée en plusieurs composantes (0,014 mol.-g./litre, épaisseur 10 cm.). Avec le tétrachlorure de carbone, le chloro-

forme, le benzène et le benzène monobromé, on aperçoit quatre composantes semblables, dont la troisième est la plus intense (sauf toutefois pour la solution faite avec le benzène monobromé dont l'une des composantes est à $11\,030\text{ \AA}$ au lieu de $11\,060\text{ \AA}$, et la solution chloroformique dont la bande située à $10\,634\text{ \AA}$ est masquée par une bande CH). Avec le bromure d'isoamyle et la pyridine, on n'observe plus la bande $10\,627\text{ \AA}$ de la solution benzénique; les autres bandes ont une structure différente et la bande intense disparaît. En outre, avec la pyridine, l'emplacement des bandes diffère sensiblement. Avec l'alcool méthylique, on n'observe que deux composantes dont celle à $10\,828\text{ \AA}$ est douteuse. Il faut remarquer que les composantes de cette région présentent entre elles des différences d'intensité et de longueur d'onde, quelquefois même assez accentuées, tandis que celles de la région $9\,327\text{--}9\,439\text{ \AA}$ gardent, à peu près, même emplacement et même intensité.

Remarques générales concernant les spectres d'absorption qui viennent d'être décrits.

Un examen, même rapide, des courbes et des tableaux (voir pp. 16-22, 24-26 et 40-43) montre que dans des conditions identiques de concentration, d'épaisseur et de température, le nombre, la largeur, la netteté et la position des bandes d'absorption d'un sel de terre rare déterminé varient suivant le solvant employé.

Si l'on prend de prime abord, comme courbe de référence, la courbe d'absorption des deux composés dissous dans le benzène (voir pp. 16 et 40), il semble, alors, que l'on puisse grossièrement diviser les solvants en deux groupes :

a) Ceux qui conduisent à des spectres ayant même allure générale que celui de la solution benzénique, bien que l'on observe parfois un déplacement irrégulier de certaines bandes d'un même groupe (déplacement, en général, non visible

à l'œil), ou encore une variation de leur largeur ou de leur intensité relative.

b) Ceux qui conduisent à une courbe d'absorption dont l'allure générale diffère assez profondément de celle de la solution benzénique par suite d'un changement dans la largeur des raies, d'un déplacement irrégulier des raies, ou de l'apparition et la disparition de diverses composantes.

Le déplacement de l'ensemble du système de bandes est généralement très faible quand il n'y a pas de modifications de structure.

Il arrive parfois qu'une ou plusieurs composantes se déplacent légèrement, tandis que le maximum de la plupart des autres garde approximativement la même longueur d'onde (acétylacétonate de néodyme dans le nitrobenzène et le benzène).

Un des plus forts déplacements, avec diminution de la largeur des raies, est celui que l'on constate en comparant, dans la région spectrale de 5 100-5 350 Å, les bandes d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme dissous, d'une part dans l'alcool isopropylique, d'autre part dans les alcools méthylique et éthylique; la première composante du côté des grandes longueurs d'onde subit un déplacement vers le violet qui atteint près de 20 Å, tandis que la dernière bande de ce groupe est déplacée seulement de 6 Å.

De même, quand on passe d'un solvant à un autre, on s'aperçoit souvent que la largeur ou l'intensité d'une bande varie (acétylacétonate de néodyme dans l'iodure de méthyle et le benzène, région spectrale 5 100-5 350 Å), alors que les autres raies du même groupe gardent sensiblement le même aspect.

Quand il y a changement dans la structure des bandes, il devient difficile de faire une véritable comparaison dans un même domaine spectral. Ainsi, par exemple, les spectres d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme dissous dans le métacrésol ou bien de l'acétylacétonate de samarium dans

le dichloréthane, par rapport à ceux des solutions benzéniques correspondantes, etc.

L'établissement de cette classification se heurte à plusieurs difficultés. Une première difficulté provient du fait que les spectres d'absorption de l'acétylacétonate de samarium dans deux solvants donnés peuvent être analogues, tandis que les spectres correspondants du composé de néodyme peuvent être différents, et réciproquement (voir les spectres des deux composés dans le sulfure de carbone par rapport à ceux de leurs solutions benzéniques). Une classification faite dans un cas ne sera donc pas valable dans l'autre.

Une autre difficulté surgit quand on compare l'absorption des solutions d'un même composé faites avec deux solvants différents : les spectres des deux solutions peuvent présenter même allure générale dans une des régions spectrales d'absorption et dans une autre, au contraire, différer sensiblement ; ainsi, par exemple, les solutions méthylique et isopropylique du composé de néodyme.

Jones (8) avait déjà montré que les solutions méthylique et éthylique du nitrate de néodyme donnent des spectres différents, tandis que les solutions du chlorure de néodyme dans ces deux solvants conduisent à des bandes d'absorption d'allure à peu près identique. En plus, cet auteur signale que les déplacements des bandes d'absorption des composés du néodyme sont insignifiants ; c'est ainsi que, lorsqu'on passe de l'alcool éthylique à la glycérine, certaines bandes de chlorure de néodyme donnent un déplacement de 10 Å. Ephraïm et Rây (19) ont observé, pour quelques bandes de l'acétylacétonate de praséodyme, des déplacements pouvant atteindre une quarantaine d'angströms ; toutefois, ils s'accordent à reconnaître que la complexité devient beaucoup plus grande dans le cas des sels de néodyme et de samarium et qu'il est difficile, sinon impossible parfois, de déterminer les raies qui se correspondent.

C'est pourquoi nous avons pensé à *une classification*

en fonction de la constitution chimique du solvant. En groupant ainsi les solvants utilisés, on arrive aux conclusions que l'on peut résumer dans l'exposé ci-dessous où nous

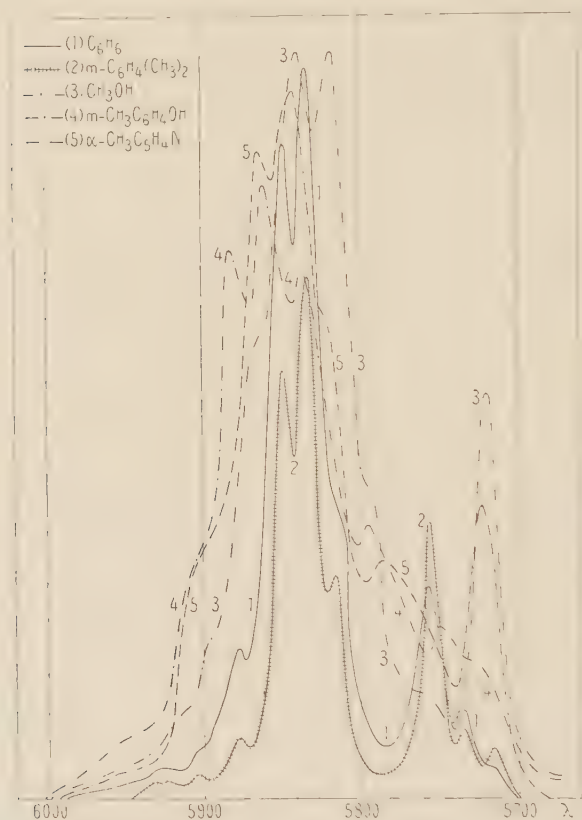


Fig. 1. — Bandes d'absorption des solutions d'acétylacétonate de néodyme (épaisseur de cuve 5 cm; région 5 700-6 000 Å) mesures microphotométriques.

avons successivement envisagé les résultats obtenus dans la région visible et dans le proche infrarouge.

Région visible. — L'acétylacétonate de néodyme, dis-

sous dans les carbures aliphatiques et aromatiques ou dans leurs dérivés halogénés et nitrés, donne des bandes présentant une même structure générale, avec de légères modifications de longueur d'onde d'une ou plusieurs raies dans cha-



Fig. 2. — Bandes d'absorption des solutions d'acétylacétonate de néodyme (épaisseur de cuve 10 cm.; région 5 100-5 350 Å) mesures microphotométriques.

que groupe. On note quelquefois les mêmes modifications pour la largeur des bandes et leur intensité. Il faut remarquer que les solutions d'acétylacétonate de néodyme dans le benzène et l'orthoxylène fournissent un spectre semblable; par

contre, avec les deux autres xylènes, on obtient des spectres identiques entre eux, mais présentant, par rapport aux précédents, de petites variations. Il est intéressant de noter que la solution du composé de néodyme dans le toluène présente une structure un peu différente de celle que fournit la solution benzénique, mais plus voisine de celle que l'on obtient avec des solutions dans le sulfure de carbone, solvant d'une constitution chimique très différente.

Les alcools donnent aux bandes de l'acétylacétionate de néodyme une allure différant de celle des solutions préparées à partir des carbures; les modifications produites à l'intérieur d'un groupe de bandes sont plus accentuées avec ces dérivés qu'avec les carbures. En outre, les spectres du composé de néodyme dans les alcools isomères diffèrent davantage entre eux que ceux obtenus avec des solutions dans deux alcools homologues successifs. L'allure générale des bandes obtenues avec les solutions méthylique et éthylique diffère de celle que donne la solution isopropylique dans une région spectrale déterminée; dans une autre région (5 100-5 350 Å), par contre, les spectres se ressemblent, bien que les bandes soient déplacées vers les courtes longueurs d'onde. Le spectre de la solution d'un dialcool, tel que le glycol, présente une structure un peu différente de celle obtenue avec les alcools précédents.

Il est intéressant de remarquer que l'introduction du *groupement* OH sur le noyau benzénique du solvant (métacrésol) a un *effet complètement différent* de celui que l'on observe en remplaçant un H par OH dans une chaîne latérale (alcool benzylique).

De même, l'introduction de N ou de NH² dans un carbure (tel que l'aniline par rapport au benzène) change l'allure des bandes de l'acétylacétionate de néodyme et la rapproche de celle obtenue avec la solution dans le *glycol*. Avec la *diéthylaniline* comme solvant, on obtient, au contraire, un spectre *analogue* à celui de la *solution benzénique*, mais avec

la *diméthylaniline* la structure des bandes du composé de néodyme est différente et rappelle celle que l'on obtient avec la solution dans le *sulfure de carbone*. Il est intéressant de remarquer que le toluène, le sulfure de carbone et la diméthylaniline conduisent, pour l'acétylacétonate de néodyme, à des systèmes assez voisins.

L'introduction de CH^3 dans le noyau de la pyridine (α -picoline) provoque un changement complet de la structure des bandes de l'acétylacétonate de néodyme, mais, fait curieux, l' α -picoline et la quinoléine employées comme solvants donnent des spectres identiques.

L'acétylacétonate de néodyme dissous dans l'*acétate d'éthyle* présente une allure de bandes voisine de celle donnée par la solution isobutylique, dans l'*acétate de butyle*, par contre, l'allure est analogue à celle de la solution méthyllique.

Avec le *salicylate de méthyle*, l'allure des bandes de l'acétylacétonate de néodyme dans une région spectrale se rattache à celle de la solution dans l'aniline, alors que, dans l'autre région, elle rappelle celle donnée par la solution éthylique; toutefois, il y a quelques modifications.

Avec le *cyanure de benzyle*, quelques-unes des bandes de l'acétylacétonate de néodyme se rapprochent de celles de la solution benzénique, tandis que les autres bandes de la même région sont modifiées.

Dans le cas de l'*acétylacétonate de samarium* la comparaison est, en général, beaucoup moins facile à cause de l'absorption propre du solvant (totale ou partielle), et, d'autre part, parce que les bandes ne sont pas, en général, aussi fines que celles des solutions de l'acétylacétonate de néodyme.

Alors que le composé de néodyme donne dans le benzène et le sulfure de carbone des spectres différents, on obtient, par contre, avec celui de samarium, des spectres d'allure voisine, bien qu'il y ait une assez forte absorption de sulfure de carbone. Comme dans le cas du néodyme, l'acétylacétonate

de samarium présente deux structures de bandes différentes avec les carbures ; cependant, *les solvants ne peuvent pas être classés de la même façon dans les deux cas*. L'aspect des bandes de l'acétylacétonate de samarium dans le benzène et le bromure d'isoamyle est nettement différent ; le composé de néodyme, au contraire, donne des systèmes de bandes semblables. L'allure des bandes de l'acétylacétonate de samarium dans le bromure d'isoamyle se retrouve dans le chloroforme et le dichloréthane ; les bandes du composé de néodyme ne sont pas tout à fait identiques dans ces trois solvants, bien que les différences soient faibles (apparition de certaines bandes ou déplacement d'une bande par rapport à une autre, quand on passe d'un solvant à l'autre).

Les alcools méthylique et éthylique provoquent un changement de structure des bandes de l'acétylacétonate de samarium ; mais, alors que les spectres des solutions de néodyme dans ces deux solvants ont une allure voisine, il n'en est pas de même ici.

La structure des bandes des solutions dans les amines diffère de celle de la solution benzénique, phénomène analogue que l'on observe pour le composé du néodyme.

On remarque que le système de bandes de l'acétylacétonate de samarium dans la pyridine et l' α -picoline pourrait avoir plus de ressemblance que celui de l'acétylacétonate de néodyme dans les mêmes solvants mais l'absorption propre de l' α -picoline les dissimule en partie.

Infrarouge. — Dans le visible, l'aspect des bandes de l'acétylacétonate de samarium dissous dans le tétrachlorure de carbone, d'une part, et le chloroforme ou le bromure d'isoamyle, d'autre part, est nettement différent ; par contre, dans l'infrarouge, seul le bromure d'isoamyle fournit des bandes du samarium un peu différentes de celles obtenues avec le tétrachlorure de carbone dans une des régions spectrales.

Au contraire, on observe plus de divergences pour le com-

posé de néodyme; ces divergences sont plus ou moins accentuées suivant la région spectrale.

..

On est ainsi amené à conclure que la constitution chimique du solvant ne semble pas avoir une influence bien définie sur le spectre d'absorption des acétylacétonates de néodyme et samarium dissous.

L'introduction dans les carbures d'un groupe chimique déterminé (OH, NH^2 , etc) ne produit pas de *modifications systématiques* dans l'allure générale des spectres d'absorption ou dans la structure intime des bandes; par ailleurs, les modifications observées avec un solvant de constitution chimique déterminée peuvent être différentes suivant que l'on considère le composé de néodyme ou de samarium ou même deux régions d'absorption différentes du même composé.

TROISIÈME PARTIE

Les faits antérieurement connus et nos propres résultats expérimentaux montrent que si les domaines d'absorption d'une substance dissoute demeurent approximativement les mêmes, quel que soit le solvant quand l'absorbant a la même constitution chimique, le détail de chacun des spectres, lui, est généralement modifié. On peut être amené à penser que ces variations, observées dans le spectre d'absorption, sont en relation avec les constantes physiques des solvants.

J'ai essayé, dans ce qui suit, de comparer les variations spectrales observées avec les variations de quelques constantes physiques importantes des divers solvants utilisés.

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DE L'INDICE DE RÉFRACTION DU SOLVANT

Parmi les diverses constantes physiques du solvant (densité, indice de réfraction, pouvoir dispersif etc.), l'une d'elles, en particulier, a, depuis longtemps, attiré l'attention de nombreux chercheurs : c'est l'indice de réfraction. En 1878, Kundt (20) est conduit à formuler cette règle, que *les bandes d'absorption d'une solution se déplacent vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction d'une solution et le pouvoir dispersif du solvant augmentent simultanément*, règle ne comportant, selon lui, que quelques exceptions. Certains auteurs pensent que cette dépendance des spectres d'absorption du corps dissous en fonction de l'indice de réfraction du solvant employé est approximative (voir C. Dufraisse et M. Badoche (21)) ou bien limitée : par exemple les solvants d'indice élevé montrent une certaine régularité (22), régularité également observée dans une série homologue de solvants (23) et aussi sous l'influence simultanée de l'indice de réfraction et de la densité du solvant (24).

Cette règle, cependant, si elle fut confirmée, fut aussi souvent infirmée. C'est ainsi que Formànek (25) indique que sur 524 colorants, 284 seulement la suivent et Kayser (26) note que l'influence de l'indice de réfraction du solvant sur le spectre d'absorption du corps dissous est, si elle existe, masquée par d'autres facteurs inconnus de nature physique ou chimique.

K. R. Hausser (27) admet que les phénomènes sont nettement contraires à ceux que voudrait la règle de Kundt : le

déplacement des bandes d'absorption est d'autant plus grand que l'indice de réfraction du solvant est plus petit. De même, d'après W. Brode (28), les bandes d'absorption se déplacent en gros vers le violet, lorsque l'indice de réfraction croît; toutefois, il estime que les expériences donnent lieu à trop d'exceptions pour permettre d'en tirer une conclusion.

Les études de D. B. Meek (29), de J. Drechsler (30), de Werps et Brode (31), d'Holmes (32), ne confirment pas la validité de la règle de Kundt.

Dans le cas particulier des terres rares, tous les travaux effectués infirment la règle de Kundt; tels sont ceux de Jones (8) et de ses collaborateurs sur les chlorures et nitrates de terres rares, de J. Claes (33) sur le chlorure de didyme, de Y. Uzumasa (34) sur les nitrates de terres rares, de H. Schaeffer (5) sur le nitrate de néodyme. D'après Schaeffer, le déplacement des bandes d'absorption croîtrait quand l'indice de réfraction du solvant diminue (voir K. R. Haussner, *loc. cit.*), le pouvoir dispersif exerçant aussi une légère influence.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons classé les solvants par ordre d'indice de réfraction croissant sans tenir compte de leur constitution chimique et nous donnons seulement les positions des maxima d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans la région 5 700-6 000 Å (tableau VIII).

Les autres régions d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme et celles du composé de samarium conduisent à des résultats analogues.

Les solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans le sulfure de carbone ($n_D = 1,63105$) et dans le toluène (1,49782) fournissent des spectres presque identiques, bien que les indices de réfraction des deux solvants soient, l'un et l'autre, très différents. Avec le sulfure de carbone et la quinoléine (1,6245), d'indices très voisins, on a des systèmes de bandes totalement différents; cependant, dans l'alcool méthylique

TABLEAU VIII

Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme.

solvant	5950	5900	5850	5800	5750	n_{D20}
CH_3OH		‡ ‡	‡		‡	1,329
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		‡ ‡	‡‡‡	‡‡‡‡	‡	1,36232
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		‡	‡	‡‡‡‡	‡	1,37757
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		‡	‡‡	‡‡‡‡	‡	1,38543
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	‡	‡‡	‡	‡		1,387
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$		‡	‡	‡‡‡‡		1,396
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$		‡	‡	‡‡‡‡	‡	1,39909
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	‡	‡	‡	‡	‡	1,40147
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$		‡	‡	‡‡	‡	1,4166
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	‡	‡‡	‡	‡‡	‡‡‡‡	1,4530
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		‡	‡	‡	‡	1,4962
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$		‡‡	‡	‡	‡	1,4973
$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	‡	‡‡‡	‡	‡‡‡	‡‡ ?	1,501
C_6H_6		‡	‡	‡‡‡	‡	1,50144
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		‡	‡	‡‡‡	‡	1,5058
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	‡	‡‡‡	‡	‡‡‡	‡	1,509
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$		‡	‡‡‡	‡	‡	1,5242
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$		‡ ?	‡	‡‡‡	‡	1,52479
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	‡	‡	‡	‡	‡	1,5406
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$		‡	‡	‡‡‡	‡‡	1,54638
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	?	‡	‡	‡	‡	1,55291
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		‡ ?	‡	‡‡‡	‡	1,55977
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	?	‡	‡‡	‡‡‡	‡	1,57276
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	‡	‡‡	‡	‡‡‡	‡	1,58629
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$		‡	‡‡	‡‡‡	‡	$t=24,9$ 1,62450
CS_2		‡	‡	‡	‡	$t=15,7$ 1,63105

Nota : Valeurs des indices prises dans Landolt-Börnstein et International Critical Tables.

(1,329) et dans la pyridine (1,50919), leurs allures sont assez voisines. Les solutions d'acétylacétonate de néodyme dans des solvants de constitution chimique voisine, tel que le toluène (1,4978) et le benzène (1,50144)), conduisent à des systèmes de bandes dont les structures sont différentes; par contre, dans la pyridine (1,50919) et la diéthylamine (1,38730) les spectres sont identiques. L'acétylacétonate de néodyme en solution dans la pipéridine (1,45097) fournit une structure de bandes identique à celles obtenues avec la pyridine et la diéthylamine, avec cette différence que toutes les bandes sont un peu décalées vers le rouge. Pourtant, l'indice de réfraction de la pipéridine est intermédiaire entre ceux des deux autres solvants. Si l'indice de réfraction jouait un rôle prépondérant, on devrait s'attendre à beaucoup plus d'analogie entre les spectres d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme dissous dans des alcools isomères, dont les indices sont très voisins, que dans deux alcools homologues successifs dont l'indice va croissant. Expérimentalement, on trouve le contraire.

Certains de nos résultats illustrent donc, d'une manière frappante, le fait *qu'il semble impossible de relier les déplacements des bandes d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium dissous à l'indice de réfraction du solvant*. En effet, on ne peut établir de correspondance entre les raies lorsqu'il y a un changement de structure des bandes; dans le cas plus simple de solvants pour lesquels l'allure générale de ces bandes est conservée, on ne peut pas établir une relation simple, évidente, entre l'indice de réfraction du solvant et les déplacements des bandes d'absorption.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA CONSTANCE DIÉLECTRIQUE DU SOLVANT

L'absorption étant due aux variations d'énergie subies par le système électronique constituant la solution du corps considéré, on a pensé que la constante diélectrique du solvant pourrait avoir une influence sur le spectre du corps dissous. Mais, là encore, les auteurs ne sont pas d'accord. C'est ainsi que F. O. Rice (22), W. Brode (28) ont envisagé non seulement l'indice de réfraction, mais aussi la constante diélectrique (C. D.) du solvant. Le premier de ces auteurs indique que les solvants de faible C. D. déplacent le centre de la bande de l'acétone vers les grandes longueurs d'onde. Brode trouve, au contraire, que l'influence de la C. D. du solvant sur la position des bandes d'absorption des colorants azoïques est insignifiante, mais qu'il est possible de déterminer une certaine régularité pour des solvants appartenant à des séries homologues. Dede et Rosenberg (35) (nitrophénols) estiment qu'un solvant de petite C. D., tel que l'hexane, ne permet pas une dissociation de l'hydrogène du phénol, tandis qu'un solvant de C. D. de plus en plus élevée, fournit une solution de plus en plus foncée, ce qui témoigne d'une dissociation plus élevée. Selon Scheibe (36) et M. Grant (37), la C. D. aurait certainement une influence, mais il ne leur est pas possible de préciser laquelle.

Cependant K. R. Hausser (27) qui admet une influence de l'indice de réfraction, ainsi que Holmes (32), Werps et Brode (31), J. Drechsler (30) qui, on l'a vu (voir p. 64), ne

trouvent aucune relation entre l'indice de réfraction du solvant et les déplacements observés, infirment tous l'existence d'une relation entre la position des maxima d'absorption et la C. D. du solvant. De même, selon les travaux de V. Henri (38), A. Hantzsch (39), W. L. Lewschin (40), P. Margulies (41), K. Lauer (42), G. Jung et H. Gude (43), le déplacement des bandes n'est pas déterminé par la C. D. du solvant.

En ce qui concerne *les terres rares*, Jones (8) nie toute influence de la C. D. Mais Y. Uzumasa (44), qui a effectué des mesures sur les nitrates des terres rares (Pr, Nd, Sm, Er) dissous dans l'eau, la glycérine, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, la pyridine, puis dans des mélanges d'alcool éthylique avec l'éther, le benzène, le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme, a été conduit à admettre que les ions du corps dissous se rapprochent de plus en plus à mesure que la C. D. du solvant diminue et que la déformation des couches électroniques provoque des modifications des bandes d'absorption, modifications d'autant plus grandes que la C. D. du solvant est plus petite. Par ailleurs, il conclut que certaines bandes subissent des déplacements et des élargissements assez élevés, tandis que d'autres ne changent presque pas et que les modifications sont en rapport avec la nature même de la bande.

Comme on le voit, les opinions sont divergentes. Nous avons essayé nous mêmes, en classant les solvants par ordre de C. D. croissante (voir p. 69), de rechercher si cette C. D. du solvant intervient sur la position des maxima d'absorption des terres rares (Tableau IX).

Nous avons été amené à conclure que *cette relation* entre les déplacements des bandes d'absorption et la C. D. du solvant, *si elle existe, n'est pas une relation simple*. Les solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans le benzène (C. D. = 2,288) et le toluène (2,39) fournissent deux systèmes de bandes de structure différente, tandis que dans l'or-

TABLEAU IX

Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme.

solvant	5950	5900	5850	5800	5750	C.D
C_6H_6						2,288
$m-C_6H_4(CH_3)_2$						2,376
$C_6H_5CH_3$						2,39
$o-C_6H_4(CH_3)_2$						2,567
CS_2						2,58
$(C_2H_5)_2NH$						3,58 *
C_6H_5Br						5,2
$C_5H_{10}NH$						5,8 *
$o-CH_3C_6H_4NH_2$						5,93 *
$C_6H_5NH_2$						7,316
C_9H_7N						8,8 *
C_4H_9Cl						9,65
$\alpha-CH_3C_5H_4N$						9,8 *
CH_2ClCH_2Cl						10,24
C_6H_5Cl						10,95
C_5H_5N						12,4 *
C_6H_5CHO						18,0
$C_6H_5CH_2CN$						18,4
$n-C_4H_9OH$						19,2
$i-C_4H_9OH$						20,0
$n-C_3H_7OH$						22,2
C_2H_5OH						25,8
$i-C_3H_7OH$						26,0
CH_3OH						31,2
$C_6H_5NO_2$						36,45

Nota : Valeurs des constantes diélectriques prises dans *Landolt-Börnstein*. * $\lambda = 84$.

thoxylène, dont la C. D. est plus grande (2,567), l'allure est plus voisine de celle de la solution benzénique. Les solutions du composé de néodyme dans la diéthylamine, la pipéridine et la pyridine, dont les C. D. sont 3,58, 5,8 et 12,4, ont le même spectre d'absorption, avec cette différence toutefois, qu'avec la pipéridine les bandes sont un peu déplacées vers les grandes longueurs d'onde ; cependant, la C. D. de ce dernier solvant n'est pas la plus petite. L'acétylacétate de néodyme dissous dans le nitrobenzène, dont la C. D. est très élevée (36,45), montre, par rapport à la solution benzénique, un déplacement de certaines bandes vers les courtes longueurs d'onde (déplacement non appréciable à l'œil), tandis que les autres bandes du même groupe gardent presque le même emplacement. Si donc on veut tenir compte de la constante diélectrique du solvant, on constate par exemple avec les solutions dans les alcools isomères et homologues successifs (voir p. 66), la même incohérence apparente que lorsque l'on cherche à relier les modifications des bandes d'absorption à l'indice de réfraction.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MOMENT ÉLECTRIQUE DU SOLVANT

Des recherches récentes ont donné à penser que les déplacements des bandes d'absorption d'un corps dissous pourraient dépendre du moment électrique (M. E.) du solvant.

Dans certains cas, on a pu mettre en évidence trois sortes de bandes d'absorption ; se sont :

- 1° les bandes dont la position des maxima ne change pas ;
- 2° celles qui se déplacent vers les courtes longueurs d'onde ;
- 3° celles qui se déplacent vers les grandes longueurs d'onde.

Scheibe (45) a déterminé sur un grand nombre d'exemples que le premier groupe correspond à des *corps dissous de M. E. nul*. Pour les *deux autres groupes*, au contraire, *le corps dissous a un M. E. propre*. On peut interpréter ces résultats en disant que la déformation des couches électroniques sous l'influence du solvant est d'autant plus grande que le M. E. de ce dernier est plus élevé. De même, plus le M. E. du corps dissous est grand, plus il attire les dipôles du solvant. Le spectre d'un corps dissous dans un solvant de petit M. E., tel que l'hexane, est considéré comme le spectre normal, car il ressemble le plus au spectre de la vapeur du corps dissous pur.

M. Horio et S. Yamashita (46) estiment que le M. E. joue un rôle considérable, sans qu'on puisse déterminer de quelle manière se produisent les modifications. De même, K. L. Wolf (47) signale que le déplacement des bandes d'absorption par rapport à celles des solutions dans l'hexane, serait dû au M. E. et à la façon dont les groupes polaires sont formés ; les déplacements ne seraient donc pas une fonction simple du M. E. Cette formation de groupes polaires est aussi signalée par Scheibe (48) dans le cas des alcools monovalents utilisés comme solvants,

K. R. Hausser (27), V. Henri (38), P. Margulies (41), K. Lauer (42), pensent, au contraire, que les déplacements ne peuvent pas être expliqués par les modifications du M. E. des solvants.

Cependant, il existe des cas où cette influence du M. E. est assez compliquée et même inexplicable. L'hexaméthylbenzène dissous dans le tétrachlorure de carbone et dans l'hexane (leurs M. E. sont nuls) montre deux systèmes de bandes totalement différents ; l'absorption de ce corps dissous dans l'hexane, les alcools méthylique (M. E. = 1,67) et éthylique (1,70), au contraire, se manifeste au même emplacement.

En ce qui concerne *les terres rares* nous avons vu que la classification schématique qui vient d'être indiquée, n'est pas en accord avec les faits. On ne trouve pas dans la littérature un essai d'explication du déplacement de leurs bandes d'absorption en fonction du M. E. du solvant. Dans le tableau ci-dessous, nous avons disposé les solvants par ordre de M. E. croissants (voir p. 73), afin d'essayer de faire une interprétation du changement du spectre des terres rares (Tableau X).

On constate que *le moment électrique des solvants seul ne suffit pas à expliquer les modifications des spectres d'absorption des solutions de terres rares dans les divers solvants.*

L'acétylacétonate de néodyme dissous dans le benzène, corps de M. E. nul, et dans le nitrobenzène, de M. E. très élevé (3,95), possède un système de bandes d'allure voisine, avec cette différence, toutefois, que, dans le cas des solutions nitrobenzéniques, certaines bandes d'un même groupe se trouvent légèrement déplacées (déplacement appréciable sur des agrandissements photographiques) vers le violet, tandis que les autres maxima d'absorption gardent sensiblement la même longueur d'onde. Si l'on compare l'absorption des solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans des solvants

TABLEAU X
*Bandes d'absorption des solutions de l'acétylacétionate
de néodyme.*

solvant	5950	5900	5850	5800	5750	$\mu, 10^{18}$
C ₆ H ₆						0
CS ₂						0
C ₆ H ₅ CH ₃						0,4
m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂						0,4
o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂						0,5
(C ₂ H ₅) ₂ NH						0,92
C ₅ H ₁₀ NH						1,17
C ₆ H ₅ Br						1,52
C ₆ H ₅ NH ₂						1,53
m-CH ₃ C ₆ H ₄ OH						1,54
C ₁₁ H ₅ Cl						1,55
o-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂						1,58
i-C ₃ H ₇ OH						1,65
n-C ₃ H ₇ OH						1,66
n-C ₄ H ₉ OH						1,66
CH ₃ OH						1,67
C ₂ H ₅ OH						1,70
α -CH ₃ C ₅ H ₄ N						1,72
i-C ₄ H ₉ OH						1,75
C ₄ H ₉ Cl						1,9
CH ₂ ClCH ₂ Cl						1,99
C ₉ H ₇ N						2,15
C ₅ H ₅ N						2,23
C ₆ H ₅ CHO						2,75
C ₆ H ₅ CH ₂ CN						3,50
C ₆ H ₅ NO ₂						3,95

Nota : Valeurs des moments électriques prises dans *Dielektrische Polarisation* de O. Fuchs et K. L. Wolf.

de M. E. voisins, tels que le benzène monobromé (1,52), l'aniline (1,53), le métacrésol (1,54), le benzène monochloré (1,55), on observe l'apparition de trois structures de bandes différentes avec les trois premiers solvants; le benzène monochloré donne une absorption de même structure que le benzène monobromé. Par ailleurs, l'acétylacétionate de néodyme dissous dans deux solvants de même M. E. (toluène et méta-xylène, 0,4) fournit des bandes d'absorption de structure différente. Le même composé dissous dans l' α picoline ou la quinoléine, de M. E. respectifs 1,72 et 2,15, présente une même structure des bandes d'absorption; au contraire, la pyridine possédant un moment plus voisin de celui de la quinoléine, conduit à un spectre d'allure différente. Les solutions d'acétylacétionate de néodyme dans le benzène, le méta-xylène et le benzène monochloré) dont les M. E. sont respectivement 0, 0,4 et 1,55) fournissent un même système de bandes, sauf, toutefois, que certaines d'entre elles ont pour la même longueur d'onde une intensité différente et que le méta-xylène permet l'obtention de bandes plus nettes. Les solutions du composé de néodyme dans la diéthylamine, la pipéridine et la pyridine (M. E. 0,92, 1,17 et 2,23) présentent la même absorption, sauf, cependant, que les bandes d'absorption de la solution pipéridinique (M. E. intermédiaire) se trouvent légèrement déplacées vers les grandes longueurs d'onde.

Ainsi donc, le moment électrique du solvant, pas plus que l'indice de réfraction, ni la constante diélectrique, ne peut permettre de donner une explication simple des modifications subies par les spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium lorsque le solvant varie.

..

Enfin pour interpréter ces variations spectrales, on peut penser qu'elles sont fonction à la fois des propriétés chimi-

ques et des propriétés physiques des solvants. Nous avons examiné ce point de vue en effectuant un rapprochement entre ces diverses propriétés.

Nous n'avons pas pu trouver de loi générale.

C'est ainsi que la solution d'acétylacétonate de néodyme dans le toluène présente un système de bandes nettement différent de celui obtenu avec la solution benzénique ; dans l'orthoxyène, le chlorure de butyle, dont les constantes physiques diffèrent davantage de celles du benzène, le spectre est identique à celui de la solution benzénique pour le premier et voisin pour le deuxième. Pourtant, le dernier de ces quatre solvants diffère le plus par ses propriétés :

	n_D	C. D.	M. E.
Benzène	1,50144	2,288	0,00
Toluène	1,49782	2,39	0,4
Orthoxyène . . .	1,5777	2,567	0,5
Chlorure de butyle .	1,40147	9,65	1,9

L'acétylacétonate de néodyme dissous dans l'aniline et l'orthotoluidine, de propriétés physiques et chimiques très semblables, conduit à un système de bandes identiques alors qu'avec le toluène, on obtient un spectre différent de ceux donnés par les solutions des autres carbures. De même, on observe des variations dans la structure des bandes quand on passe de la pyridine à l' α -picoline, alors que ces deux solvants, qui ont des propriétés voisines, ne diffèrent l'un de l'autre que par un groupe CH^3 :

Pyridine	1,50919	12,4	2,23
α -picoline	1,501	9,8	1,72
Alcool méthylique .	1,33001	31,2	1,67

D'autre part, l'allure des bandes du composé de néodyme dissous dans l'alcool méthylique, de propriétés physiques et chimiques tout à fait différentes de celles de la pyridine, est beaucoup plus voisine de celle obtenue avec la pyridine que celle donnée par la solution dans l' α -picoline. Il nous est donc impossible d'établir une règle générale,

CHAPITRE IV

Dans les pages qui précèdent, nous avons montré que, pour les acétylacétonates de néodyme et de samarium, il n'est pas possible d'établir de relations simples entre certaines propriétés physiques du solvant et la position ou la grandeur des bandes d'absorption du corps dissous.

Pour expliquer les modifications des spectres d'absorption, on peut émettre d'autres hypothèses et notamment songer à la formation de solvates. Mais, pour tirer les conclusions d'une telle hypothèse, il serait intéressant de préciser le mécanisme de la formation des solvates. Sur ce point, les auteurs ne sont pas d'accord.

H. Jones (8) déduit l'existence de ces solvates, composés stœchiométriques entre les molécules du solvant et celles du corps dissous, du fait que les spectres d'absorption correspondant à la dissolution d'un sel déterminé de la terre rare (Pr, Nd, Sm, Er) dans un mélange de solvants sont la résultante de deux spectres que donnerait séparément les solutions de ce sel dans chacun des deux solvants ; les intensités sont fonction des proportions relatives des solvants. Cette tendance à la solvation est aussi admise par Quill (9), R. A. Morton (49) (halogènes), Hantzsch (39), H. Ley (50) (phénols et énols).

H. Ley (51), d'après une étude des propriétés optiques des solutions d'esters, conclut que les molécules des milieux dont l'affinité résiduelle est grande (eau, alcool) se combinent avec les groupes carbonyle non saturés. Par contre, dans les milieux tel que l'hexane, l'ester se comporterait comme s'il était à l'état de vapeur. F. W. Klinstedt (52) (benzène et ses

dérivés) et V. Henri (53) sont arrivés à une conclusion semblable en comparant les spectres d'absorption en solution avec ceux des vapeurs du corps pur. De même Lederle (54), Chatelet (55) et Walker (56) pour les solutions brunes de l'iode.

Scheibe (48) donne une autre interprétation de la solvation et la considère comme due à des forces de liaison électrostatiques entre les molécules du solvant et les molécules dissoutes. Ces actions électrostatiques provoqueraient le déplacement des bandes et il faudrait rechercher la cause de ce phénomène dans les propriétés polaires des molécules mises en jeu ; la variation du coefficient d'absorption serait due à un changement de structure interne de la molécule. Il s'ensuivrait qu'un solvant ayant un moment électrique plus grand serait susceptible d'une plus grande solvation, alors qu'un solvant de plus faible moment électrique aurait un spectre plus proche du spectre normal (voir aussi les travaux de Grant (37) et O. J. Walker (56)). Mais cette interprétation devrait faire apparaître une relation entre le moment électrique du solvant et les modifications spectrales du corps dissous, ce qui, nous l'avons vu, n'est pas le cas pour les terres rares.

Lauer (57) pense que l'existence de valences résiduelles (dues par exemple à des charges électriques) peut conduire à la formation de véritables complexes dans lesquels sont modifiés l'état des molécules du solvant et l'état des molécules du corps dissous.

D'après W. Herold et K. Wolf (58), ce sont les déformations des groupes polaires des molécules résultant de la mise en solution qui peuvent conduire à la formation de complexes associés et de solvates. Dans un domaine voisin, on peut signaler les travaux de H. J. Walls et E. B. Ludlam (59) qui établissent un parallélisme entre le degré d'association de solutions d'iode et le déplacement des bandes d'absorption.

Comme on le voit, on se trouve en présence de plusieurs

théories visant la formation des associations moléculaires et des solvates. On cherchera donc, avant tout, à trouver des preuves expérimentales justifiant l'hypothèse de la formation de combinaisons même instables. Or, il est certain que les acétylacétonates de néodyme et de samarium possèdent des possibilités d'association. Jantsch et Meyer (13) ont montré, par des recherches cryoscopiques, que les acétylacétonates dissous dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone ont un poids moléculaire double.

D'après les mêmes auteurs, ces corps donnent également des composés d'addition instables avec l'ammoniac, l'aniline, la pyridine ou l'acétonitrile. On peut donc avoir soit des polymérisations, soit des associations de molécules d'acétylacétonate avec des molécules du solvant.

On conçoit que dans ces associations ou ces solvates, les spectres d'absorption du néodyme et du samarium soient légèrement modifiés. Il est cependant difficile d'indiquer exactement le processus suivant lequel s'effectuent ces modifications.

G. Joos (60) estime qu'il n'y a pas, à proprement parler, de déformation des orbites électroniques, mais qu'il se forme une configuration complètement nouvelle des groupes d'électrons extérieurs. D'après cet auteur, les complexes dans leur ensemble, et non les ions seuls, sont responsables des bandes d'absorption.

Ephraïm et Bloch (61) comparant les spectres d'absorption du chlorure de praséodyme anhydre, puis hydraté et celui du complexe ammoniacal auxquels ils attribuent les formules : $\text{Pr}(n\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$ et $\text{Pr}(8\text{NH}_3)\text{Cl}_3$, émettent l'hypothèse que l'absorption vers le violet résulterait du fait que, l'atome de praséodyme étant plus comprimé dans ces complexes qu'à l'état normal, les orbites seraient plus rapprochées, les sauts électroniques seraient plus petits. De même s'expliquerait le déplacement des bandes d'absorption de l'acétylacétonate de praséodyme dissous dans l'alcool éthy-

lique par rapport à celles du composé anhydre. Et, si la solution du même composé dans le sulfure de carbone présente un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde, ce serait parce que l'atome de praséodyme non comprimé permet, au sein de ce solvant, une polymérisation du composé dissous.

D'après nos résultats, les acétylacétonates de néodyme et de samarium dissous dans l'alcool éthylique et le sulfure de carbone présentent deux structures de bandes différentes, l'ensemble de chacun des groupes n'étant pas déplacé l'un par rapport à l'autre. On note, toutefois, dans le cas du composé de néodyme, pour la région 5 100-5 350 Å, un déplacement de l'ensemble des bandes.

Ce qui précède montre qu'il ne faut pas exclure l'hypothèse de la formation d'associations moléculaires ou de solvates pour interpréter les modifications des spectres d'absorption.

Toutefois, cette explication ne suffit certainement pas. En effet, d'une part, on observe des modifications spectrales dans des cas où il a été impossible de mettre en évidence la formation de complexes ou de solvates. D'autre part, on devrait s'attendre à trouver plus d'analogie entre les spectres obtenus avec les solvants de constitution chimique voisine. Sans doute, dans l'aniline et la pyridine les structures des bandes sont assez voisines sans être identiques ; mais dans la diméthylaniline et la diéthylaniline, les structures des bandes obtenues sont différentes, l'une s'approchant de celle obtenue avec la dissolution dans le sulfure de carbone, l'autre étant voisine de la structure obtenue avec le benzène.

En résumé, on peut dire que les tentatives faites pour interpréter les modifications que présente le spectre d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium dans divers solvants, n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions précises. On se trouve certainement en présence d'un phénomène compliqué qui n'est en liaison évidente avec aucune propriété physique ou chimique fondamentale du solvant.

RÉSUMÉ

Nous avons entrepris, dans des conditions identiques de température, de concentration et d'épaisseur, une étude des spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium dans le visible et le proche infrarouge. Dans la région visible, l'étude a porté sur les solutions de l'acétylacétonate de néodyme dans 44 solvants, sur celles de l'acétylacétonate de samarium dans 17 solvants. Le proche infrarouge a fait seulement l'objet de quelques essais (10 solvants pour le néodyme, 8 solvants pour le samarium).

On sait que les spectres d'absorption des solutions de terres rares sont constitués par des bandes étroites, quelquefois même par des raies extrêmement fines dont on peut apprécier les moindres fluctuations. La comparaison des spectres d'un même acétylacétonate dans des solvants différents montre le rôle considérable joué par le solvant sur le système de bandes, bien que les domaines d'absorption conservent approximativement le même emplacement.

Alors que, dans certains solvants, les bandes des solutions des acétylacétonates de néodyme et de samarium sont nettes et bien définies, dans d'autres, elles sont plus ou moins floues ou même parfois presque confondues. Si l'on prend comme référence la solution benzénique, on constate, *grosso modo*, l'existence de deux catégories de solvants, les uns donnant des bandes d'allure générale voisine, les autres donnant un système de bandes de structure plus ou moins différente. Lorsqu'il n'y a pas de variation de l'aspect général, les bandes peuvent néanmoins subir parfois des déplacements légers, en général irréguliers, et des variations de

largeur et d'intensité. Tous les degrés de modification de structure des bandes peuvent être constatés.

De nombreuses difficultés s'élèvent dès que l'on essaie de faire une classification des spectres de sels de terres rares d'après la nature du solvant. C'est ainsi que, dans deux solvants déterminés, les spectres de l'acétylacétonate de néodyme peuvent être analogues, alors que ceux de l'acétylacétonate de samarium sont différents ou inversement. Par ailleurs, la dissolution d'un composé de terre rare dans un solvant peut changer l'aspect des bandes par rapport à celles que l'on observe avec un autre solvant, dans une région spectrale déterminée, et ne pas la modifier dans une autre. Enfin, il se peut que l'allure soit conservée et non les valeurs relatives de l'intensité d'absorption.

Nous n'avons pas pu, même dans des séries homologues, observer de déplacement de bandes, de variation d'intensité ou de variation de largeur de bandes suivant une variation systématique de composition des solvants. Nous avons essayé en vain de relier l'indice de réfraction, la constante diélectrique et le moment électrique du solvant aux variations du spectre de la solution. Il semble que la susceptibilité des bandes vis-à-vis des facteurs extérieurs soit variable.

Il semble donc impossible d'arriver à faire une généralisation. L'influence du solvant sur les différentes parties des molécules dissoutes est différente; il se peut qu'il y ait influence mutuelle de celle-ci et tant que l'on ignore l'état de la molécule en solution, il sera difficile de donner une conclusion générale à une étude de spectres d'absorption.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. HEVESY. — *Die seltene Erden*. Springer, Berlin (1927), 40.
2. L. SMITH et LECOQ DE BOIBAUDRAN. — *C. R. Acad. Sc.*, **88** (1879), 1167.
3. G. D. LIVELING. — *Camb. Phil. Soc. Trans.* (1899), 255; *Collected papers on spectroscopy*. Camb. Univ. Press (1915), 438.
4. W. C. BALL. — *Proc. Roy. Soc., A*, **87** (1912), 121.
5. H. SCHAEFFER. — *Phys. Zeitschr.*, **7** (1906), 822.
6. Y. UZUMASA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **6** (1931), 147; **7**, (1932), 85; *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, III, **4**, n° 2 (1933), 383.
7. J. BECQUEREL. — *C. R. Acad. Sc.*, **145** (1907), 1150.
8. H. JONES et ses collaborateurs. — *Carnegie Inst. of Wash.* Publ. nos 110, 130 et 160; *Phil. Magazine*, May 1912, 737.
9. L. L. QUILL, P. W. SELWOOD et B. S. HOPKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2929.
10. F. EPHRAIM et P. RÂY. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **62** (1929), 1509, 1520 et 1539.
11. G. URBAIN. — *C. R. Acad. Sc.*, **124** (1897), 618.
12. W. BILTZ. — *Liebigs Ann.*, **331** (1904), 334.
13. G. JANTSCH et E. MEYER. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **53** (1920), 1577.
14. G. SCHEIBE. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **60** (1927), 1406.
15. P. LAMBERT et D. CHALONGE. — *Revue d'Optique* (1926), 404.
16. P. BARCHIEWITZ. — *Thèse Paris*, 1938.
17. R. FREYMAN. — *Ann. de Physique*, **20** (1933), 243.
18. H. BECQUEREL. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, **30** (1883), 5; H. JONES. — *Phys. Zeitschr.*, **13** (1912), 649; *Ann. der Physik*, **43** (1914), 75; P. LUEG. — *Ztschr. f. Physik*, **39** (1926), 391; R. FREYMAN et S. TAKVORIAN. — *C. R. Acad. Sc.*, **194** (1932), 963; W. PRANDTL et K. SCHEINER. — *Ztsch. f. anorg. u. allg. Chem.*, **220** (1934), 107; H. GOBRECHT. — *Ann. der Physik*, **5**, 28 (1937), 673;

- P. MUKHERJI. — *Ind. J. Phys.*, XI, 2 (1937), 123; 5, (1937), 295; 6 (1937), 399; *Sci. and. Cult.*, 1 (1936), 656;
COBLENTZ. — *Inv. of infra-red spectra*, Wash., 5-7 (1908), 51.
19. F. EPHRAÏM et P. RÂY. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, 62 (1920), 1509.
20. A. KUNDT. — *Ann. der Physik u. Chem.*, 4 (1878), 34; *Pogg. Ann. Jubelband*, 615.
21. C. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R. Acad. Sc.*, 200 (1935), 929.
22. F. O. RICE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920), 727.
23. H. KAYSER. — *Handbuch der Spektroskopie*. Leipzig, 1905, 3, 80.
24. P. VAILLANT. — *Journ. de Phys. et le Rad.*, VI, 8 (1927), 391;
V. RITTER VON KURELEC. — *Bioch. Ztschr.*, 180 (1926), 65.
25. J. FORMÁNEK. — *Z. f. Farben- u. Textilchemie*, 2 (1902), 289 et 329.
26. H. KAYSER. — *Loc. cit.*, 85.
27. K. R. HAUSER, R. KUHN et E. KUHN. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, B, 29 (1935), 442.
28. W. BRODE. — *Journ. phys. Ch.*, 30 (1926), 56.
29. D. B. MEEK. — *Journ. Ch. Soc., London*, 141 (1917), 969.
30. J. DRECHSLER. — *Ztschr. Elektroch.*, 34 (1928), 320.
31. E. W. WERPS et W. R. BRODE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934), 1037.
32. W. C. HOLMES. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924), 2118.
33. J. CLAES. — Voir KAYSER. *Handbuch der Spektroskopie*, 3, 81.
34. Y. UZUMASA. — *Bull. chem. Soc. Japan*, 6 (1931), 147.
35. L. DEDE et A. ROSENBERG. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, 67 (1934), 147.
36. G. SCHEIBE. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, 57 (1924), 1330.
37. M. GRANT. — *Trans. Far. Soc.*, 31 (1935), 433.
38. V. HENRI. — *Journ. de Phys. et le Rad.*, VI, 3 (1922), 181.
39. A. HANTZSCH. — *Ztschr. Elektroch.*, 30 (1924), 194.
40. W. L. LEWSCHIN. — *Acta physicochimica U. R. S. S.*, 2, (1935), 221.
41. P. MARGULIES. — *Acta phys. polonica*, III, 3 (1934), 373.
42. K. LAUER. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, 69 (1936), 130.
43. G. JUNG et H. GUDE. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, B, 18 (1932), 399.
44. Y. UZUMASA. — *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, III, 4, n° 2 (1933), 383.

45. G. SCHEIBE. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **59** (1926), 1321.
 46. M. HORIO et S. YAMASHITA. — *J. Soc. chem. Ind. Japan*, **37**, B (1934), 491.
 47. K. L. WOLF. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, B, **2** (1929), 63.
 48. G. SCHEIBE. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **60** (1927), 1406.
 49. A. GILLAM et R. A. MORTON. — *Proc. Roy. Soc., A*, **124** (1929), 604 ; **132** (1931), 156.
 50. H. LEY. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, **94** (1920), 405.
 51. H. LEY. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **59** (1926), 510.
 52. F. W. KLINGSTEDT. — *C. R. Acad. Sc.*, **174** (1922), 812.
 53. V. HENRI. — *C. R. Acad. Sc.*, **176** (1923), 1142.
 54. E. LEDERLE. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, B, **10** (1930), 123.
 55. M. CHATELET. — *Ann. de Chimie*, **2** (1934), 1.
 56. O. J. WALKER. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 1432.
 57. K. LAUER. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **69** (1936), 851.
 58. W. HEROLD et K. L. WOLF. — *Ztsch. f. ph. Chem.*, B, **12** (1931), 194.
 59. H. J. WALLS et E. B. LUDLAM. — *Trans. Far. Soc.*, **33** (1937), 776.
 60. G. JOOS. — *Ann. der Physik*, IV, **81** (1926), 1076.
 61. F. EPHRAIM et R. BLOCH. — *Ber. dtsh. chem. Gesells.*, **59** (1926), 2692.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Microanalyse minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 Mai 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

